LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

RÔLE DE LA TEMPÉRATURE DANS LA DISTRIBUTION DE L'OZONE ATMOSPHÉRIQUE

Par Mme A. VASSY et M. E. VASSY,

Laboratoire d'Enseignement de Physique, Sorbonne.

Sommaire. — L'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique varie au cours de l'année en passant par un maximum au printemps et un minimum en automne. De plus, la moyenne annuelle, ainsi que l'amplitude de la variation saisonnière diminuent quand on va du pôle à l'équateur. Pour expliquer ces phénomènes, on a introduit le facteur température dans la théorie de l'équilibre photochimique de l'ozone.

Pour vérifier l'hypothèse envisagée, on admet qu'il existe entre l'épaisseur d'ozone e, l'énergie solaire incidente J et la température moyenne de l'ozone T une relation de la forme $e = J.K(T)$.

Connaissant, pour les différents mois de l'année et pour différentes latitudes, e, J et T, on détermine $K(T)$, et cela par une méthode graphique. Les points expérimentaux se placent autour d'une droite dont la pente est sensiblement la même que celle déduite des expériences de laboratoire d'Eucken et Patat.

La fonction $K(T)$ étant ainsi identifiée avec la loi de variation de la constante d'équilibre photochimique de l'ozone, on examine quelques cas particuliers.

On explique aussi les variations de la distribution verticale et l'allure particulière de la variation de l'épaisseur réduite au cours de l'année dans la zone équatoriale; on examine enfin la dissymétrie de la distribution de l'ozone dans les deux hémisphères et on calcule, d'après cette théorie, l'épaisseur réduite de l'ozone au voisinage du pôle.

On sait, depuis les travaux de Fabry et Buisson, que l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique (épaisseur que l'on obtiendrait si l'on supposait ce gaz ramené aux conditions normales de température et de pression) est de l'ordre de 1 à 3 mm et peut varier d'un jour à l'autre. Si l'on calcule la moyenne mensuelle des déterminations journalières, on voit apparaître, au cours de l'année, une variation systématique qui présente un maximum au printemps et un minimum en automne. Dobson [1], disposant de plusieurs collaborateurs dispersés en différentes régions du globe, avait centralisé leurs résultats et a pu montrer, en outre, l'augmentation de la moyenne annuelle quand on va de l'équateur aux pôles, ainsi que de l'amplitude de la variation saisonnière. La figure 1, qui groupe ses résultats, représente l'allure des variations en fonction de la saison et de la latitude.

Jusqu'à maintenant, cet important phénomène était resté inexpliqué : nous nous proposons d'en présenter ici une interprétation et de la soumettre au contrôle des données de l'observation.

1. **Principe de la méthode**. — Auparavant, rappelons que la distribution de l'ozone, en fonction de l'altitude, a été déterminée par deux méthodes. Dans l'une, due à Götz, Meetham et Dobson [2], la détermination s'effectue indirectement par le calcul, à partir de la mesure de l'épaisseur réduite et de la variation de la répartition spectrale énergétique de la lumière diffusée au zénith, lorsque le Soleil décline sur l'horizon. Dans une autre méthode, plus directe, on étudie les spectres, obtenus à diverses altitudes, de la lumière zénithale diffusée : le spectrographe est alors emporté dans un stratostat, comme ce fut le cas lors de l'ascension de l'*Explorer II* (1935), ou bien encore, transformé au préalable en enregistreur, il est confié à un ballon-sonde (E. et V. Regener, 1934) [3]. La figure 2 représente les distributions ainsi trouvées, courbe 1 suivant la première méthode, par Götz, Meetham et Dobson, à Arosa (47° lat. N), courbe 2 par la même méthode à Tromsö (70° lat. N) [4], courbe 3 suivant la seconde méthode, par E. et V. Regener, à Stuttgart (49° lat. N).

En vue de rendre compte tout d'abord de l'exis-

tence de l'ozone, ensuite de la distribution observée, divers auteurs en ont attribué la responsabilité au

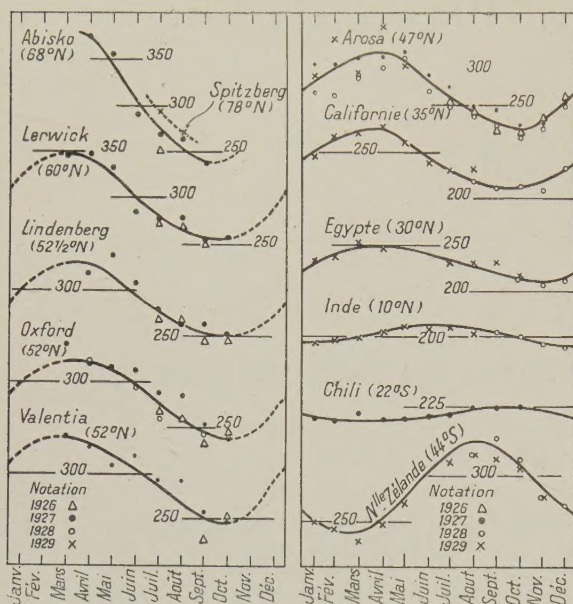


Fig. 1. — Les épaisseurs d'ozone sont exprimées en 1/100e de mm.

rayonnement ultraviolet solaire, et, à la suite de Chapman en 1930 [5], Mecke [6] en 1931, puis Wulf et Deming [7] en 1936, ont trouvé, par le calcul, des distributions concordantes, et qui s'accordent également assez bien avec les données de l'observation. Les théories de ces auteurs sont basées sur l'équilibre photochimique résultant, d'une part de l'action créatrice de la lumière ultraviolette de longueur d'onde plus courte que 2025 Å sur l'oxygène et, d'autre part, de l'action destructrice de la lumière absorbée par l'ozone dans les bandes de Huggins, de Chappuis et surtout l'importante bande de Hartley, la pénétration de ces radiations aux différentes altitudes étant conditionnée par l'absorption atmosphérique variable avec la longueur d'onde.

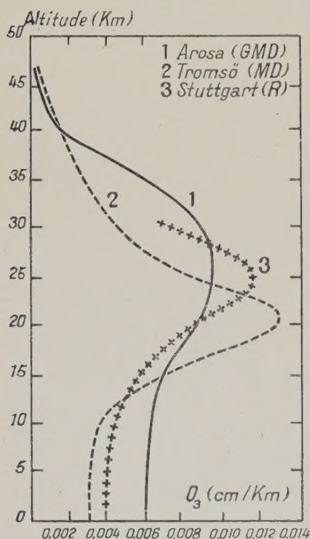


Fig. 2.

Mais l'influence du rayonnement solaire, qui a permis de rendre compte de la distribution verticale de l'ozone, ne permet pas, à elle seule, d'expliquer les variations de l'épaisseur réduite en fonction de la latitude et de la saison.

Il faut faire intervenir un autre facteur : le facteur température, qui joue un rôle important dans la plupart des réactions photochimiques; il intervient dans le coefficient de température que l'on représente ordinairement sous la forme

$$K(T) = b\,e^{-\frac{Q}{RT}}.$$

Jusqu'ici, on ne s'en était point préoccupé, car on supposait constante la température à laquelle se trouve l'ozone atmosphérique. Or, il n'en est point ainsi, et nous allons rappeler brièvement comment nous avons été conduits à une telle constatation.

Tout d'abord, l'un d'entre nous [8] avait introduit, en 1936, la notion de « température moyenne » de l'ozone atmosphérique, et ceci de la façon suivante : supposons l'atmosphère divisée par une série de plans horizontaux en n couches; soit pour chacune de ces couches ε_n l'épaisseur réduite de l'ozone et θ_n la température supposée uniforme. Si e est l'épaisseur réduite totale de l'ozone, on a

$$eT = \sum_{1}^{n} \varepsilon_n \theta_n,$$

où T représente la température moyenne de l'ozone. Remarquons en passant que cette température moyenne n'est point du tout la température du centre de gravité de la couche d'ozone atmosphérique. Au cours de ce même travail, la température moyenne avait été déterminée pour la première fois et trouvée égale à — 30° C. Ce résultat fut ensuite confirmé par d'autres auteurs, puis, en 1937, au cours d'un séjour à Ifrane (Maroc), où nous avions mesuré journellement cette température moyenne [9], nous avons eu la surprise de la voir varier et nous avons montré comment de telles variations étaient en relation avec la circulation atmosphérique [10].

Enfin, passant à une autre échelle, celle de la Géophysique, nous avons montré comment la température moyenne de l'ozone atmosphérique, augmentant régulièrement d'environ 70° C entre les mois de décembre et d'avril pour 68°20′ de latitude Nord, était sous l'étroite dépendance du rayonnement solaire [11]. C'est devant l'importance de ce dernier phénomène que nous avons été amenés à introduire la température moyenne de l'ozone dans le problème de son équilibre photochimique. Nous n'envisagerons point tout de suite les modifications à apporter à la théorie de la distribution verticale; nous montrerons d'abord comment l'introduction d'un tel facteur permet de rendre compte des variations de l'épaisseur réduite en fonction de la latitude et de la saison.

Pour cela, voici la méthode que nous emploierons. Si, en un point donné du globe, e est l'épaisseur réduite de l'ozone à une certaine époque de l'année, celle-ci peut s'exprimer, à une constante près, par le produit de deux facteurs : le premier est la quantité d'énergie solaire reçue, J; le second, une fonction de la température moyenne, $K(T)$; et nous aurons

$$e = JK(T).$$

Remarquons déjà que le fait de prendre pour T la température moyenne n'est qu'une approximation.

Connaissant e et J pour des points de latitudes différentes et à diverses époques de l'année, il sera possible de déterminer $K(T)$ et d'expliciter cette fonction, car T peut être évalué, en chacun de ces points, à partir des sondages aérologiques, ainsi que nous le verrons plus loin.

Ensuite, il n'y aura plus qu'à comparer cette fonction de la température avec celle déduite des expériences de laboratoire, et s'il y a identité entre les deux, nous pourrons conclure que notre hypothèse est exacte.

Depuis Warburg, de nombreux travaux ont été effectués sur la photochimie de l'ozone. Les plus récents sont ceux de Schumacher [12] sur la photolyse de l'ozone sous l'action de la lumière ultraviolette, et ceux de Beretta et Schumacher [13] également sur la photolyse, mais pour la lumière visible. Enfin, le travail le plus intéressant, pour notre point de vue, est celui de Eucken et Patat [14] sur la photosynthèse de l'ozone par action de la lumière de longueur d'onde voisine de 1800 Å sur l'oxygène. Au cours de ces recherches, l'influence de la température a été spécialement étudiée et même des cas particuliers, relatifs à l'atmosphère, s'y trouvent envisagés. On trouve, dans ce Mémoire, des résultats se rapportant à la fonction $K(T)$ auxquels nous comparerons ceux que nous aurons obtenus pour l'atmosphère.

2. **Application**. — Précisons maintenant les différents détails de l'application de notre méthode.

Pour vérifier la relation $e = J.K(T)$, on doit disposer, pour divers points du globe et différentes époques de l'année, de l'épaisseur réduite de l'ozone e et de la quantité d'énergie solaire incidente J. En outre, la détermination de la fonction $K(T)$ exige la connaissance de la température moyenne de l'ozone atmosphérique T.

Malheureusement, cette donnée, d'introduction relativement récente, n'a jusqu'ici été déterminée que dans quelques cas seulement. Aussi, dans ce travail de première approximation, nous serons conduits à prendre pour température moyenne la température de l'atmosphère à l'altitude de 30 km.

Voici comment nous avons été amenés à choisir cette dernière valeur : des mesures spectrophotométriques sur l'ozone atmosphérique, effectuées en août 1934 à la Station Internationale de Jungfraujoch (Suisse) (lat. 46°30′), nous avaient donné —30° C pour température moyenne. Si maintenant nous extrapolons la courbe donnant la moyenne mensuelle des températures en fonction de l'altitude pour le mois d'août, d'après les radiosondages de Saint-Cyr (latitude pas très différente de celle de Jungfraujoch : 48°47′ N), nous trouvons que la température effective de la stratosphère est de —30° C pour une altitude de 30 km. A défaut de mieux, nous adopterons donc cette dernière valeur, nous réservant de revenir sur ce choix plus loin, au cours d'une seconde approximation. Ceci suppose, en effet, que la distribution verticale de l'ozone ne varie pas trop avec la latitude et la saison.

Afin d'éliminer les effets de la circulation atmosphérique et de travailler le plus possible à l'échelle de la Géophysique, nous opérerons sur des valeurs de e, de J et de T représentant des moyennes mensuelles. Passons en revue ces diverses données.

1° Épaisseur réduite de l'ozone. — Un grand nombre de déterminations de l'épaisseur réduite de l'ozone ont été effectuées en différents points du globe. Mais on ne doit pas perdre de vue qu'il est nécessaire de n'utiliser que des valeurs homogènes, c'est-à-dire obtenues par la même méthode et le même appareillage. Nous sommes particulièrement heureux de disposer, à cet effet, des nombreux résultats publiés par G. M. B. Dobson et ses collaborateurs et que la figure 1 représente. Encore sera-t-il bon de ne pas utiliser les données relatives à l'hémisphère Sud, car nous avons montré qu'il existait, dans ce domaine, une dissymétrie entre les deux hémisphères.

Nous pouvons ajouter aux résultats de Dobson ceux obtenus à l'aide d'un de ses appareils et suivant la même méthode par Lejay [15] à l'Observatoire de Zo-Sé, près de Shangaï (31° lat. N).

Enfin, les valeurs données par Dobson pour Abisko (68°20′) sont très incomplètes, et pourtant la possession de données à une pareille latitude est très précieuse pour le contrôle de notre hypothèse, car, aux latitudes élevées, les éléments intéressants présentent des variations de grande amplitude. Heureusement, d'autres déterminations ont été faites à Abisko, par Barbier, Chalonge et Vassy [16] pendant les mois de décembre, janvier, février et mars; bien qu'elles aient été effectuées par une méthode toute différente, le raccord avec les valeurs de Dobson a cependant pu être réalisé en multipliant les valeurs obtenues par 1,17. Ce facteur a été déterminé empiriquement par comparaison de valeurs de l'épaisseur réduite obtenues simultanément en août 1934 et septembre 1935 par la méthode de Barbier, Chalonge et Vassy à Jungfraujoch, et par Götz à Arosa suivant la méthode de Dobson, les deux stations étant peu éloignées.

Enfin, d'autres mesures ont été effectuées à Tromsö (70° lat. N) [17]. La plupart ont été effectuées à

partir du spectre du Soleil, à l'aide d'un spectrographe de Dobson; une autre série à partir du spectre de la Lune; un recoupement a été ménagé entre les deux séries. Enfin, quelques autres mesures ont été faites à partir des étoiles suivant la méthode de Barbier, Chalonge et Vassy. A cause de la proximité entre Abisko et Tromsö, nous grouperons toutes les moyennes mensuelles sur la même figure (*fig.* 3). La courbe tracée représentera la variation annuelle de l'épaisseur réduite de l'ozone pour la latitude intermédiaire pour laquelle nous adopterons la valeur de 69°.

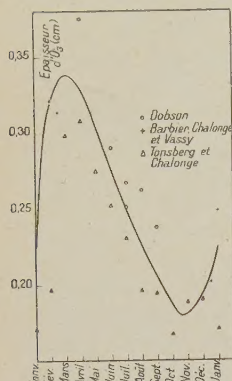


Fig. 3.

Nous allons maintenant porter sur la même figure, en fonction de la latitude et pour chaque mois, les moyennes mensuelles résultant : 1° des valeurs publiées par Dobson (celles d'Abisko et de l'hémisphère Sud étant supprimées); 2° de celles données par Lejay pour la latitude 31° N; 3° de la figure 3. On trouvera les valeurs adoptées pour les latitudes choisies : 70, 60, 40, 30 et 20° dans les colonnes du Tableau I; elles sont exprimées en centimètres.

TABLEAU I.

	70° N.	60° N.	50° N.	40° N.	30° N.	20° N.
Janvier....	0,220	0,307	0,290	0,256	0,230	0,207
Février....	0,314	0,337	0,308	0,274	0,245	0,219
Mars......	0,335	0,342	0,325	0,285	0,254	0,227
Avril......	0,321	0,340	0,320	0,286	0,255	0,227
Mai........	0,297	0,320	0,305	0,273	0,245	0,222
Juin.......	0,270	0,305	0,292	0,262	0,237	0,216
Juillet.....	0,247	0,277	0,275	0,250	0,230	0,212
Août......	0,221	0,260	0,260	0,241	0,218	0,206
Septembre.	0,200	0,247	0,244	0,228	0,218	0,212
Octobre....	0,181	0,245	0,241	0,221	0,213	0,207
Novembre..	0,170	0,265	0,250	0,232	0,216	0,205
Décembre..	0,175	0,287	0,280	0,241	0,223	0,206

On peut voir, sur la figure 4, que le maximum d'ozone se trouve, suivant la saison, compris entre 55 et 60° de latitude, avec une chute brusque en allant vers les latitudes plus élevées, surtout pendant l'été. Il convient même d'insister là-dessus, car c'est une erreur de croire que, à toute époque de l'année, l'air d'origine polaire (venant d'au delà du cercle polaire) est plus riche en ozone que celui de la latitude où l'on se trouve.

2° QUANTITÉ D'ÉNERGIE. — Passons maintenant à la détermination de la quantité d'énergie reçue du Soleil par 1 cm² de surface horizontale. Afin de faire correspondre ces valeurs avec les moyennes mensuelles de l'épaisseur d'ozone, nous considérerons les valeurs relatives au 15 de chaque mois.

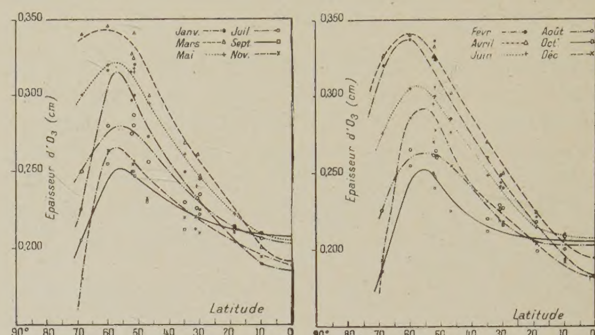


Fig. 4.

De semblables déterminations ont été faites par Angot [18] pour différentes latitudes et pour différentes valeurs de la déclinaison du Soleil. Récemment, Ch. Maurain [19] a repris ces calculs en exprimant le résultat en calories et en effectuant le calcul pour le premier de chacun des douze mois supposés égaux. Mais il ne s'agit là que de valeurs correspondant au niveau de la mer; or, c'est l'énergie relative aux altitudes élevées qui nous intéresse, et, comme nous l'avons vu, nous la déterminerons pour une altitude de 30 km.

En effet, l'énergie reçue à 30 km s'augmente du fait que les rayons solaires ne cessent d'éclairer un élément de surface que lorsque la distance zénithale du Soleil atteint 95°33'. On conçoit que ce fait prenne d'autant plus d'importance que l'on se rapproche davantage du pôle.

En première approximation, nous admettrons que l'atmosphère est parfaitement transparente.

On sait que la quantité de chaleur reçue par 1 cm² de surface horizontale peut s'exprimer par la formule

$$dq = \frac{c}{R^2} \sin h \, dt,$$

où c est la constante solaire, R la distance de la Terre au Soleil et h la hauteur du Soleil au-dessus de l'horizon; d'autre part, h est donnée en fonction de la latitude λ, de la déclinaison du Soleil δ et de l'angle horaire t par la formule

$$\sin h = \sin\lambda \sin\delta + \cos\lambda \cos\delta \cos t.$$

On a alors

$$dq = \frac{c}{R^2} (\sin\lambda \sin\delta + \cos\lambda \cos\delta \cos t) dt.$$

En appelant $-t_1$ et $+t_1$ les heures où le Soleil

apparaît et disparaît, nous aurons, en intégrant entre ces limites, la quantité d'énergie reçue au cours de la journée. On obtient finalement

$$Q = \frac{2c}{R^2} (\sin\lambda \sin\delta t_1 + \cos\lambda \cos\delta \sin t_1).$$

Nous avons calculé c à partir de la valeur couramment adoptée pour la constante solaire : 1,94 cal/cm² de section droite et par minute.

Nous avons pris les valeurs de la déclinaison du Soleil pour le 15 de chaque mois dans la *Connaissance des Temps pour* 1938.

Nous donnons dans le Tableau II, pour les latitudes de 10 en 10 degrés, la quantité de chaleur J reçue le 15 de chaque mois par 1 cm² de surface horizontale située à une altitude de 30 km. Remarquons toutefois que, pour des distances zénithales comprises entre 90 et 95°34′, les rayons du Soleil ont traversé toute l'atmosphère avant de parvenir à une telle surface : nous ne tiendrons cependant pas compte de ce fait au cours de cette première approximation.

Tableau II.

	70° N.	60° N.	50° N.	40° N.	30° N.	20° N.
Janvier....	29,5	85,5	211	350	488	619
Février....	80	210	348	487	607	715
Mars......	265	405	535	650	746	819
Avril......	564	670	762	825	885	910
Mai........	891	899	938	966	974	955
Juin.......	1038	1028	1027	1026	1011	970
Juillet.....	966	974	994	1006	996	970
Août......	721	780	850	900	930	935
Septembre.	393	522	648	735	813	865
Octobre....	147	286	424	554	668	762,5
Novembre..	32	121	255	394	529	654
Décembre..	31,5	62,5	180	318	458	593

Ajoutons que, pour les mois de décembre et de janvier, où la courbe donnant J en fonction du temps présente un point singulier, pour ne point commettre une erreur trop grande, nous avons dû prendre non point la valeur de J correspondant au 15, mais déterminer la valeur moyenne par une simple intégration graphique.

3° Température. — Nous avons vu que, pour l'instant, le problème se ramenait à utiliser la température de l'atmosphère à l'altitude de 30 km pour des points situés aux différentes latitudes et pour chaque mois. Ne connaissant point ces valeurs, nous sommes réduits à extrapoler les courbes représentant la température en fonction de l'altitude d'après les sondages aérologiques.

Examinons les données dont nous disposons : tout d'abord celles obtenues par Rolf [20] à Abisko et Kiruna; ce sont les moyennes d'une dizaine d'années d'observation et les effets de la circulation atmosphérique s'atténuant sur un nombre aussi considérable de sondages, l'extrapolation peut être considérée comme tout à fait sûre. Les valeurs obtenues sont représentées sur la figure 5. Il en est

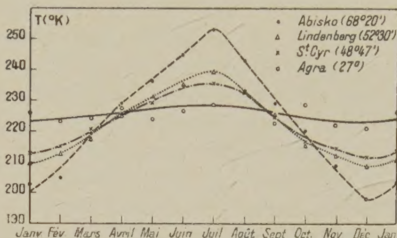


Fig. 5.

de même pour les sondages de Lindenberg, publiés par Reger [21], les moyennes mensuelles obtenues résultant d'un nombre encore plus considérable de sondages (années 1905 à 1936) et comportant quelquefois jusqu'à 76 mesures pour un mois. Nous nous sommes contentés des valeurs obtenues d'après les sondages de 1928 à 1935, car nous avions, de cette façon, un nombre très suffisant d'observations pour diminuer l'effet de la circulation atmosphérique, et nous avons préféré ne pas utiliser des mesures trop anciennes.

Ensuite, nous avons effectué les moyennes mensuelles des radiosondages quotidiens de Saint-Cyr (48°47′ lat. N) (¹), en en laissant toutefois quelques-uns de côté : ceux qui n'atteignaient pas l'altitude de 15 km. Ces résultats portant sur des mesures quotidiennes effectuées d'avril 1938 à juin 1939, la circulation atmosphérique est beaucoup moins bien éliminée que dans les cas précédents.

Nous avons utilisé enfin les résultats des sondages effectués à Agra (lat. 28° N). Là, n'ayant malheureusement à notre disposition que les résultats d'une année [22], et avec seulement quelques sondages par mois, on voit, sur la figure, combien les valeurs représentant les moyennes mensuelles sont dispersées. Néanmoins, on a pu tracer une courbe représentant l'allure de la variation annuelle de la température à 30 km.

Enfin, pour Poona, nous n'avons pu déterminer exactement cette variation, car elle devient trop faible. Tout au plus avons-nous pu estimer à 228° K la température, et nous ne commettrons point une erreur trop grande (1 à 2°) en la supposant constante au cours de l'année.

Remarquons que, pour ces deux dernières latitudes,

(¹) Il nous est agréable de remercier ici M. Bureau qui a bien voulu mettre ces documents à notre disposition.

la tropopause se trouve très élevée et l'extrapolation devient beaucoup moins sûre. Nous nous sommes aidés, autant que possible, des courbes température-altitude publiées par Chiplonkar [23] pour guider notre extrapolation. Nous disposions, en outre, des températures publiées depuis 1938 par les Services Météorologiques des U. S. A. dans le *Monthly Weather Review*. Les courbes obtenues à partir de ces résultats diffèrent des courbes correspondantes des autres régions du globe et nous croyons avoir trouvé l'explication dans l'examen de la copie même d'un radiosondage : bien que les valeurs des températures publiées soient données pour chaque kilomètre, les données expérimentales sont obtenues pour des points beaucoup plus espacés en altitude, ce qui modifie la courbe au voisinage de la tropopause et fausse l'extrapolation. Aussi, bien que s'intercalant convenablement dans nos graphiques, les avons-nous laissées de côté.

Le tracé des courbes de la figure 5 nous a permis de construire la figure 6 où sont représentées, pour

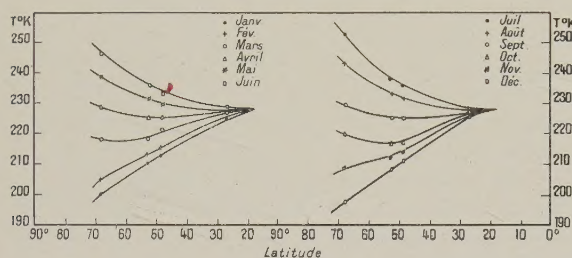


Fig. 6.

chaque mois, la température à 30 km en fonction de la latitude. C'est sur ces courbes que nous prendrons la température à 30 km pour les latitudes choisies : 20, 30, 40, 50, 60 et 70° en vue du contrôle de notre hypothèse.

4° Résultats. — A l'aide de toutes ces données, il nous est maintenant possible de déterminer, pour les latitudes choisies et pour chaque mois de l'année, la valeur de $\frac{e}{J}$ qui représentera la fonction $K(T)$. Connaissant T pour chacun de ces cas, nous allons expliciter la fonction $K(T)$. Si nous avons affaire à la fonction qui représente ordinairement la variation d'une constante de réaction en fonction de la température, comme elle est de la forme $K(T) = \mathrm{e}^{-\frac{Q}{RT}}$, nous devrons obtenir des points se plaçant sur une droite en portant $\frac{e}{J}$ en abscisses et $\log K(T)$ en ordonnées.

Sur la figure 7, sont placés les points figuratifs suivant ce mode de représentation. Chacun est accompagné d'un chiffre correspondant au mois qu'il représente. Leur forme permet de savoir à quelle latitude il se rapporte. On voit que tous ces points se groupent effectivement autour d'une droite. On ne peut vraiment s'attendre à une dispersion moindre en opérant sur des moyennes où l'influence des phénomènes météorologiques n'est pas complètement éliminée et qui ne sortent que difficilement de l'échelle synoptique.

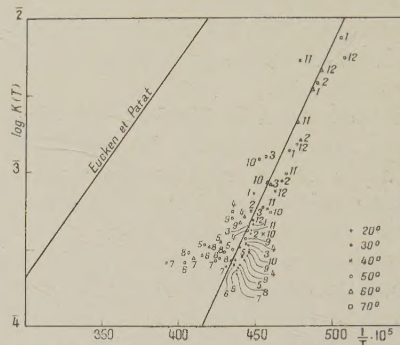


Fig. 7.

Nous voilà donc maintenant assurés, qualitativement du moins, que la distribution de l'ozone, en fonction de la latitude et de la saison, est déterminée par l'influence de la température sur son équilibre photochimique, et nous pouvons comparer nos résultats avec ceux obtenus au laboratoire.

Ainsi que nous l'avons vu, la présence de l'ozone dans l'atmosphère résulte d'un équilibre entre deux réactions photochimiques antagonistes : l'une de formation, l'autre de décomposition. Examinons l'influence de la température sur chacune d'elles.

Pour la photolyse, Beretta et Schumacher, opérant dans l'ultraviolet (333 mμ) entre 0 et 35°C, trouvent qu'à une augmentation de la température correspond une accélération de la réaction, le coefficient de température étant environ de 1,25 pour 10°. Un abaissement de température tend donc à diminuer l'importance de la réaction de décomposition.

Quant à la photosynthèse, qui est comme la photolyse une réaction complexe conduisant à un équilibre, Eucken et Patat ont particulièrement étudié sa loi de variation avec la température. La constante d'équilibre, déduite de l'équation

$$[\mathrm{O}_3]_{\text{équil.}} = \frac{k_2}{k_3}[\mathrm{O}_2]^2,$$

s'exprime par une relation de la forme

$$\frac{k_2}{k_3} = k = \frac{a\sqrt{T}}{b\sqrt{T}\,\mathrm{e}^{-\frac{q}{RT}}}.$$

La figure 8 représente les résultats de leurs expériences. Ici un abaissement de la température favorise la photosynthèse.

On voit donc que l'influence de la température tend, dans les deux cas, au même résultat; de telle sorte que si l'on a, comme dans l'atmosphère, superposition de ces deux réactions, la concentration en ozone résultante sera augmentée par un abaissement, diminuée par un relèvement de la température.

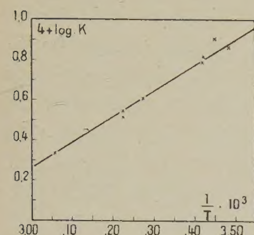


Fig. 8.

Ayant déterminé quantitativement l'influence des gaz étrangers, Eucken et Patat ont envisagé le cas de l'ozone atmosphérique. Pour donner une idée de l'importance du rôle de la température, rappelons que le calcul leur a montré que, à une altitude de 25 km, correspondant à une pression d'oxygène de 5 mm et à une pression d'azote de 20 mm, la concentration maximum de l'air en ozone passerait de 0,52 pour 100 pour 0° C à 2,2 pour 100 pour — 30° C et à 5,5 pour 100 pour — 60° C. Bien entendu, ce sont là des valeurs maxima puisqu'elles ne font intervenir que la réaction de formation.

Comparons maintenant la loi de variation du coefficient de température obtenue dans l'atmosphère avec celle déduite des expériences de Eucken et Patat pour la photosynthèse, et pour cela portons, sur la figure 7, les points représentatifs correspondant aux valeurs de la constante données par ces auteurs :

$$k = 1{,}8.10^{-3} \quad \text{pour} \quad 0^\circ\text{C},$$
$$8{,}0.10^{-3} \quad \text{»} \quad -30^\circ\text{C},$$
$$4{,}9.10^{-2} \quad \text{»} \quad -60^\circ\text{C}.$$

On voit que la droite, qui passe par ces trois points, a une pente assez voisine de celle que nous avons tracée pour représenter l'ensemble des points correspondant à l'atmosphère.

A première vue, on pourrait croire qu'il ne doit point en être ainsi, puisque, dans l'atmosphère, une réaction de décomposition est superposée à celle de formation. Mais, il ne faut pas perdre de vue que, lors de leurs expériences, Eucken et Patat ont irradié de l'oxygène avec une étincelle entre électrodes d'aluminium, et que, s'il y avait formation d'ozone par suite de l'action des raies de longueur d'onde comprise entre 1700 et 1800 Å, il pouvait y avoir également décomposition : 1° par le rayonnement de longueur d'onde comprise entre 1800 et 2000 Å, car on ne connaît pas l'absorption de l'ozone dans ce domaine; 2° par le rayonnement de longueur d'onde plus grande (correspondant à la bande de Hartley et aux bandes de Huggins). Bien entendu, ce rayonnement est absorbé par les premières couches d'ozone qu'il rencontre, mais, dans l'atmosphère, il en est sans doute ainsi et c'est ce que l'analogie des pentes des deux droites tracées semblerait laisser supposer, le décalage des deux droites correspondant à une décomposition plus active au laboratoire due sans doute à la moins grande richesse du Soleil en ultraviolet de courte longueur d'onde (1800-2000 Å).

Quant à la faible différence constatée sur la figure 7 entre la pente des deux droites, elle peut sans doute être attribuée au fait que Eucken et Patat n'ont opéré qu'entre 57 et 14° C et qu'ils ont dû faire une extrapolation assez large de leurs résultats pour obtenir les valeurs indiquées sur notre figure à — 30 et — 60° C.

Avant de terminer ce paragraphe, il convient de faire une importante remarque. Si l'on admettait qu'il y a correspondance réciproque entre la température d'un point de la stratosphère à 30 km d'altitude et la quantité d'énergie solaire incidente, la courbe, représentant l'épaisseur réduite de l'ozone au cours de l'année, devrait être symétrique par rapport au solstice d'été, et, par suite, devrait passer par deux maxima, l'un au printemps, l'autre peu avant l'automne. Mais cette correspondance n'existe pas, du moins sous une forme rigoureuse. Construisons en effet un graphique, par exemple pour 60° de latitude Nord en portant en abscisses les températures à 30 km, en ordonnées les valeurs correspondantes de *J*. On voit se traduire sur la figure 9 l'inertie thermique de la stratosphère, aussi bien au cours de l'échauffement qu'au cours du refroidissement; pendant le premier semestre, la température est trop basse, pendant le second elle est trop élevée. C'est précisément à ce décalage entre l'énergie incidente et la température qu'est due l'allure de la courbe représentant l'épaisseur d'ozone au cours de l'année. Il semble cependant que le deuxième maximum de l'épaisseur réduite, celui que l'on obtiendrait en août-septembre, ne disparaît pas complètement, et que l'épaisseur correspondant à ces mois se trouve assez souvent un peu au-dessus de la courbe tracée (voir *fig.* 1).

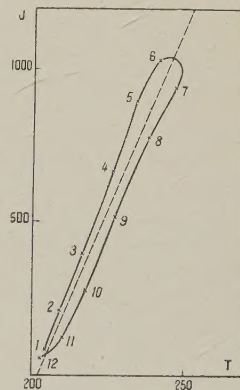


Fig. 9.

3. **Cas particuliers**. — Nous étant ainsi assurés, au cours d'une première approximation, que la température de l'ozone est la cause de sa distribution suivant la latitude et de ses variations en fonction de la saison, passons maintenant à un examen un peu plus approfondi de quelques cas particuliers.

1° Cas de la zone équatoriale. — Nous présenterons tout d'abord un autre fait d'observation venant confirmer notre hypothèse. Dans les régions

équatoriales, la courbe, représentant la quantité d'énergie solaire reçue, passe non plus par un maximum au solstice d'été, mais par deux maxima situés au voisinage de l'équinoxe de printemps et de l'équinoxe d'automne. Comme, dans ces régions, la température à 30 km ne varie presque pas au cours de l'année (1 à 2° pour Poona qui est à 18° de latitude Nord), la courbe représentant l'épaisseur réduite de l'ozone devrait donc passer aussi par deux maxima. Nous ne disposons malheureusement que d'une seule série de mesures de l'épaisseur réduite au voisinage de l'Équateur, celle effectuée à Kodaïkanal (Inde) à 10° de latitude Nord. Elle se trouve représentée sur la figure 10 par la courbe 1,

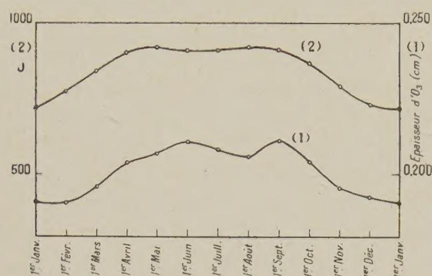


Fig. 10.

que nous avons obtenue à partir des valeurs journalières données par Dobson, les moyennes mensuelles étant effectuées du 16 au 15 du mois suivant; de cette façon, les valeurs relatives au mois de juin, qui sont au nombre de 7 seulement, se trouvent partagées en deux périodes mensuelles voisines, et ces moyennes se trouvent ainsi plus homogènes.

Nous avons tracé la courbe 1 en passant par tous les points exprimant les moyennes, tandis que la courbe tracée par Dobson (*fig.* 1), sans doute par analogie avec les autres régions du globe, laissait sur le compte de la circulation atmosphérique ceux qui s'en écartaient, d'ailleurs assez peu comparativement aux écarts rencontrés aux latitudes plus élevées. La courbe 2 représente les valeurs correspondantes de J, toujours pour l'altitude de 30 km. Bien que de nouvelles mesures dans la région équatoriale soient encore nécessaires pour éliminer les influences toujours possibles de la circulation atmosphérique, la similitude des deux courbes, malgré un léger décalage, semble bien constituer une nouvelle confirmation de l'explication que nous avons proposée.

2° Variations de la distribution verticale de l'ozone. — Revenons maintenant sur les résultats représentés sur la figure 7; si nous pouvons admettre la vérification de notre hypothèse dans son ensemble, attachons-nous maintenant à mettre en lumière les divergences possibles, et, en essayant de les réduire nous serons conduits à faire une seconde approximation.

Si l'on considère les points relatifs aux latitudes de 70 et de 60°, on constate que, pour les mois d'été, ils s'écartent de la droite tracée, et cela d'une façon systématique. La raison semble assez facile à trouver. Il faut, en effet, ne pas perdre de vue que nous avons pris, pour température moyenne de l'ozone, celle de l'air à une altitude de 30 km. Si cela était acceptable pour les latitudes moyennes en été, il n'en est peut-être pas de même pour des latitudes plus élevées. En effet, pour ramener les points en question sur la droite, il faudrait supposer la température inférieure à T_{30}. Comme, en été, le gradient de température est positif dans la stratosphère, une température inférieure se trouverait être celle d'une altitude plus basse. Reportons-nous alors aux sondages aérologiques et choisissons pour température moyenne la température à 20 km. En construisant un nouveau graphique, on voit maintenant les points correspondant aux mois d'été venir se placer beaucoup mieux autour de la droite tracée. Nous pouvons donc conclure que l'ozone, pour ces latitudes et en été, se trouve en moyenne à plus basse altitude que pour les autres mois de l'année.

Ce fait, que nous déduisons grâce à notre théorie, correspond effectivement à l'observation. La figure 2 représente, obtenues par la même méthode, les distributions verticales de l'ozone à Arosa (47° lat. N), courbe 1 et à Tromsö (70° lat. N), courbe 2, pendant l'été. Ces deux courbes diffèrent notablement et montrent une distribution beaucoup plus concentrée, dans les régions polaires, autour du centre de gravité, ce dernier étant, en outre, situé à altitude plus basse.

Cela se conçoit d'ailleurs fort bien, car en été, pour une même altitude, la température est plus élevée aux hautes latitudes, et surtout le gradient de température, dans la stratosphère, est notablement plus grand : 1,7°/km à Abisko contre 1°/km à Saint-Cyr. Il s'ensuit une répercussion considérable sur l'équilibre photochimique de l'ozone, ce gaz se raréfiant plus vite, pour les régions polaires, avec une altitude croissante. Il n'est également pas impossible d'envisager, à haute altitude, l'intervention d'une décomposition purement thermique. Toutefois, cette action ne pourrait intéresser qu'une faible proportion de l'épaisseur totale de l'ozone atmosphérique, car, comme nos expériences l'ont montré, la décomposition thermique ne commence à prendre de l'importance que vers 30° C, ce qui correspondrait à une altitude voisine de 45 km, altitude au-dessus de laquelle il ne se trouve qu'une très faible quantité d'ozone.

Les distributions verticales trouvées différentes pour les latitudes d'Arosa et de Tromsö s'expliquent donc également fort bien à la lumière de l'interprétation que nous avons donnée. On peut même penser que la distribution verticale en un point donné

variera au cours de l'année et que l'amplitude de cette variation sera d'autant plus grande que la latitude sera plus élevée. Afin de la préciser, il serait intéressant de reprendre les calculs de Wulf et Deming en tenant compte du facteur température.

3° Dissymétrie de la distribution de l'ozone dans les deux hémisphères. — Nous avions, en 1938, mis en évidence la dissymétrie qui existe dans la distribution de l'ozone autour du globe [24]. En comparant les valeurs des moyennes *annuelles* de l'épaisseur réduite, nous avions constaté que, pour la même latitude, l'épaisseur réduite de l'ozone était plus grande dans l'hémisphère Sud que dans l'hémisphère Nord, et cela d'une quantité représentant environ 10 pour 100 de la valeur moyenne. A la lumière de notre théorie, revenons un peu sur ce phénomène en examinant l'aspect qu'il présente suivant la saison et suivant la latitude.

Considérons, d'après la figure 1, la courbe représentant les moyennes *mensuelles* de l'épaisseur

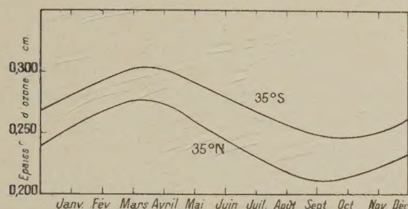


Fig. 11.

réduite au cours de l'année pour 35° de latitude Nord (Californie), et reportons-la sur la figure 11. Portons, sur cette même figure, les valeurs correspondantes obtenues avec le même appareillage et suivant la même méthode à Canberra [25] par 35° de latitude Sud. La disposition des mois est telle que les saisons se correspondent. Bien que les moyennes ne se rapportent pas aux mêmes années (1929 à 1932 pour Canberra), et que, par suite, la comparaison n'ait pas un sens très rigoureux, on voit que les deux courbes diffèrent d'une quantité à peu près constante (0,025 cm), comme si elles étaient décalées l'une par rapport à l'autre.

Rappelons à ce sujet que MM. Bureau, Douguet et Wehrlé [26], étudiant les radiosondages du *Bougainville* dans les mers australes en été, ont trouvé, pour la base de la stratosphère, à la fois des altitudes plus basses et des températures plus chaudes que celles que l'on constate couramment à la même latitude dans l'hémisphère Nord.

Nous pensons que ces deux phénomènes doivent être rapprochés du fait que, dans l'hémisphère Sud, le front polaire se trouve en moyenne à une latitude plus basse que dans l'hémisphère Nord. L'excès d'ozone s'expliquerait par la fréquence plus grande des invasions d'air en provenance des latitudes élevées, par suite plus riche en ozone.

Examinons maintenant, sur la figure 12, un

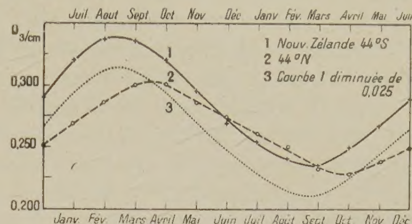


Fig. 12.

autre cas, celui des latitudes 44°. On y a porté les moyennes mensuelles relatives à la Nouvelle-Zélande (44° S, courbe 1) d'après la figure 1, et les valeurs correspondantes déduites de la figure 4 pour la latitude 44° N (courbe 2), toujours de telle façon que les saisons se correspondent. Ici l'allure du phénomène est différente, l'hémisphère Sud présentant un excès d'ozone localisé surtout dans les mois d'hiver.

Supposons que le phénomène constaté pour 35° existe encore ici et décalons la courbe correspondant à l'hémisphère Sud par exemple de la même quantité, 0,025 cm. Nous constatons alors que la courbe obtenue correspond à plus d'ozone en hiver et moins d'ozone en été que dans l'hémisphère Nord. Ceci s'expliquerait alors très simplement, si l'on se rappelle que la distance de la Terre au Soleil n'est point constante. Elle est en effet maximum vers le 1er juillet, minimum vers le 1er janvier, de telle façon que, dans l'hémisphère Nord, les saisons seraient plus tempérées que dans l'hémisphère Sud. La variation du rayon vecteur ρ est telle que si l'on considère la quantité $\frac{1}{\rho^2}$ à laquelle est proportionnelle l'énergie reçue en un point de la Terre, la variation de cette quantité atteindra presque 7 pour 100 de sa valeur moyenne. Considérons maintenant la relation $e = J.K(T)$. Prenons le cas de l'été par exemple. Dans l'hémisphère Nord, le rayon vecteur est maximum, dans l'hémisphère Sud, il est minimum. Donc, l'énergie incidente J sera dans l'hémisphère Sud supérieure d'environ 7 pour 100 à sa valeur dans l'hémisphère Nord. Mais il s'ensuit, ainsi que nous l'avons vu (*fig.* 9), une température T plus élevée dans l'hémisphère Sud. Et comme T intervient par une exponentielle dans le produit $J.K(T)$ où les variations de J et de T sont en sens inverse, c'est l'exponentielle qui l'emporte; de sorte que l'été il devra y avoir moins d'ozone dans l'hémisphère Sud que dans l'hémisphère Nord. Le même calcul montre que pendant l'hiver, on doit avoir plus d'ozone dans l'hémisphère Sud que

dans l'hémisphère Nord. C'est effectivement ce que montre la figure 12 (courbes 1 et 3).

On voit donc que, pour cette latitude, il y aurait, assez probablement, une superposition de deux effets : d'une part excès d'ozone par apports des masses d'air originaires des latitudes plus élevées, d'autre part influence de la variation de la distance de la Terre au Soleil sur les variations de l'épaisseur réduite au cours de l'année. Ce dernier effet devient inobservable aux basses latitudes, où l'on constate que la température ne varie guère au cours de l'année; il doit, au contraire, devenir prépondérant par exemple à une latitude de 60°, où les arrivées de masses d'air originaires des régions polaires ne peuvent que diminuer l'épaisseur d'ozone.

Nous ne pourrons en dire plus long sur cette dissymétrie entre les deux hémisphères, car les données expérimentales, tant dans le domaine de l'ozone que dans celui de la température de la stratosphère, sont un peu insuffisantes pour être utilisées à l'échelle de la Géophysique. Pour aller plus avant, il faudrait opérer sur des moyennes se rapportant à une dizaine d'années d'observations. Afin de pouvoir dégager sûrement de nouvelles conclusions, il sera indispensable de disposer, à la surface du globe, d'un réseau d'observations relatives à l'ozone beaucoup plus serré et surtout s'étendant sur suffisamment d'années.

4° Cas des latitudes très élevées. — Pour terminer, nous allons essayer, à la lumière de la théorie que nous venons de développer, de savoir ce que devient la distribution de l'ozone dans les régions où aucune mesure n'a encore pu être effectuée, c'est-à-dire au voisinage du pôle.

Le problème consistera à déterminer la variation de l'épaisseur réduite e au cours de l'année, d'après la relation $e = J.K(T)$.

Tableau III.

	J.	$T_{20\,km}$.	e (cm).
Janvier	0	–	–
Février	0	–	–
Mars	111	215	0,29
Avril	467	235	0,08
Mai	898	245	0,06
Juin	1107	255	0,04
Juillet	1026	251	0,04
Août	683	245	0,04
Septembre	155	238	0,02
Octobre	0	–	–
Novembre	0	–	–
Décembre	0	–	–

Dans cette relation, il est facile de connaître la quantité d'énergie incidente J. Nous adopterons, pour la raison vue précédemment, comme altitude correspondant à la température moyenne de l'ozone 20 km, car elle paraît mieux correspondre à la réalité. J a donc été calculé pour une altitude de 20 km et se trouve dans le Tableau III.

La fonction $K(T)$ a été déterminée d'après les données de l'observation; reste à connaître la température pour l'altitude 20 km, pour chaque mois, à la latitude 90°.

Comme nous ne disposons pas de données expérimentales suffisantes, nous n'avons d'autre moyen de procéder que de nous livrer à une extrapolation. En effet, nous avons vu que l'on ne pouvait admettre, au cours de l'année, une proportionnalité rigoureuse de la température au rayonnement incident à cause de l'inertie thermique de l'atmosphère; nous ne pouvons donc qu'extrapoler, jusqu'à la latitude 90°, les courbes analogues à celles de la figure 6, mais correspondant à une altitude de 20 km. Ces valeurs sont contenues dans le Tableau III.

En nous reportant à la relation $e = J.K(T)$, déduite de la figure 7, on trouve l'épaisseur réduite au pôle pendant les mois d'été. Ces valeurs sont également dans le Tableau III.

Bien entendu, on trouve une épaisseur d'ozone nulle pendant les mois où aucun rayonnement solaire n'atteint l'atmosphère. Il convient toutefois de faire quelques restrictions à ce sujet.

Tout d'abord, au cours de l'automne, lorsque le rayonnement solaire disparaît, l'ozone, qui se trouve dans l'atmosphère à une température assez basse, doit pouvoir y demeurer indéfiniment, la décomposition spontanée étant nulle ou négligeable.

En second lieu, les échanges avec les masses d'air venant des basses latitudes ne pouvant amener que plus d'ozone qu'il ne s'en trouve au pôle, et cet ozone amené pouvant également s'y conserver parfaitement, la quantité d'ozone ne doit donc pas être nulle.

Quant aux épaisseurs réduites calculées pour l'été, elles semblent concorder assez bien avec une extrapolation jusqu'à 90° des courbes de la figure 4, donnant l'épaisseur réduite en fonction de la latitude. Il est vrai que l'extrapolation est assez peu sûre. A noter toutefois une contradiction avec les quelques valeurs trouvées par Götz au Spitzberg (78° N) en août et septembre, ces dernières étant légèrement supérieures à celles d'Abisko.

On peut néanmoins penser que, contrairement à ce que l'on croyait, il doit y avoir, au cours de la nuit polaire, très peu d'ozone dans les régions voisines du pôle. On pourrait peut-être admettre une formation de l'ozone par des électrons auroraux; en effet, le barrage opposé par une couche à température élevée à la diffusion de l'ozone par brassage (argument invoqué par l'un de nous, *loc. cit.*), n'existe plus dans ce cas. Mais la région du maximum de fréquence aurorale, centrée sur le pôle magnétique, se trouve déjà fort loin du pôle géographique. Et,

de plus, l'observation a montré, à Abisko et à Tromsö, que l'épaisseur d'ozone semblait peu influencée par l'activité aurorale.

Il serait très intéressant d'obtenir, par 90° de latitude et en pleine nuit polaire, des spectres de la Lune ou des étoiles, afin de voir jusqu'à quelle longueur d'onde leur limite ultraviolette serait reculée.

4. **Conclusion**. — Voilà donc les grandes lignes d'une interprétation des variations de l'épaisseur réduite de l'ozone atmosphérique en fonction de la latitude et de la saison. Grâce à l'introduction du facteur température, on peut ainsi rendre compte d'un ensemble de faits d'observation, restés inexpliqués jusqu'ici.

Nous espérons que le progrès qui vient d'être accompli amènera non seulement à préciser, par le calcul, la distribution verticale suivant différentes conditions, mais aussi que de nouveaux résultats expérimentaux viendront compléter nos connaissances dans ce domaine, groupant des phénomènes qui, à première vue, paraissent indépendants et sont, au contraire, étroitement liés.

Manuscrit reçu le 11 juin 1941.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] DOBSON, HARRISON et LAWRENCE, *Proc. Roy. Soc.*, 1929, **122**, p. 456; G. M. B. DOBSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1930, **129**, p. 411.
[2] GOTZ, MEETHAM et DOBSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **145**, p. 416.
[3] E. et V. REGENER, *Phys. Zeits.*, 1934, **35**, p. 788.
[4] MEETHAM et DOBSON, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, **148**, p. 598.
[5] S. CHAPMAN, *Phil. Mag.*, 1930, **10**, p. 345 et 369.
[6] MECKE, *Zeits. physik, Chemie*, 1931, p. 391; *Trans. Far. Soc.*, 1931, **27**, p. 375.
[7] WULF et DEMING, *Terr. Mag. Atm. Elec.*, 1936, **41**, p. 375 et 299, et 1937, **42**, p. 195.
[8] E. VASSY, *Comptes rendus*, 1936, **203**, p. 1363; *Ann. Physique*, 1937, **8**, p. 679.
[9] A. et E. VASSY, *Comptes rendus*, 1938, **207**, p. 1232.
[10] A. et E. VASSY, *La Météorologie*, 1939, p. 4.
[11] A. et E. VASSY, *Comptes rendus*, 1939, **208**, p. 1518.
[12] SCHUMACHER, *Zeits. phys. Chemie*, B, 1932, **17**, p. 405.
[13] BERETTA et SCHUMACHER, *Zeits. phys. Chemie*, B, 1932, **17**, p. 417.
[14] EUCKEN et PATAT, *Zeits. phys. Chemie*, B, 1936, **33**, p. 458.
[15] LEJAY, *Notes Météo. Physique*, fasc. **3**, Shangaï, 1935.
[16] BARBIER, CHALONGE et VASSY, *Comptes rendus*, 1935, **201**, p. 787.
[17] TONSBERG et CHALONGE, *Quat. Jour. Roy. Meteo. Soc.*, 1936, **62**, suppl., p. 55.
[18] ANGOT, *Ann. Bureau Central Météo.*, I, 1883, Paris, 1885.
[19] MAURAIN, *Étude pratique des rayonnements solaire, atmosphérique et terrestre*, Paris, 1937.
[20] ROLF, *Medd. Statens Météo.-Hydr. Anstalt*, 1932, **5**, n° 5.
[21] REGER, *Beiträge Physik freien Atmos.*, 1936, **23**, p. 195.
[22] *Memoirs Indian Meteo. Depart.*, Upper Air Data.
[23] CHIPLONKAR, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 1940, **11**, p. 39.
[24] A. et E. VASSY, *Comptes rendus*, 1939, **208**, p. 1829.
[25] HIGGS, *Mem. Comm. solar Obs.*, vol. **1**, 1934, n° 3.
[26] BUREAU, DOUGUET et WEHRLÉ, *Comptes rendus*, 1939, **208**, p. 1419.

L'EFFET THERMOÉLECTRIQUE HOMOGÈNE, EN PARTICULIER DANS LE MERCURE ET L'INFLUENCE DES IONS ÉTRANGERS [1]

Par M. Carl BENEDICKS.

Sommaire. — A. Le développement des opinions au sujet des courants thermoélectriques dans un métal homogène conduit à distinguer trois périodes :

Ire Période (1823-1833) : les travaux de Seebeck, Becquerel, Œrsted et d'autres sont considérés comme preuve de l'existence de courants thermoélectriques dans un circuit homogène.

IIe Période (1835-1886) : tout spécialement les résultats négatifs de Magnus et d'autres sur le mercure liquide amènent à la conclusion, que les résultats antérieurs n'étaient causés que par des sources d'erreur comme des tensions mécaniques. Admission générale de la « loi de Magnus », qui nie l'existence de courants thermoélectriques dans un conducteur homogène.

IIIe Période (dès 1898) : certains doutes apparaissent quant à l'exactitude de la « loi de Magnus » : Rosing, Egg-Siegberg, Hörig (1913).

B. Le présent auteur avait cru établir que, dans un circuit métallique homogène, une distribution asymétrique des températures donne naissance à une force électromotrice (Benedicks 1916). L'asymétrie nécessaire est facilement obtenue au moyen d'un étranglement du circuit métallique. Dans le mercure liquide, les indications de l'effet, trouvées avec un arrangement spécial, n'ont été que faibles. M. Gouineau a obtenu de meilleurs résultats. Le principe d'étranglement a permis d'arriver à des déviations nettes d'un galvanomètre, proportionnelles à la 3e puissance du gradient de température, comme le demande la théorie (1920).

En tout cas, la preuve de cet effet thermoélectrique homogène, obtenue avec le mercure liquide, qu'on a envisagé comme seule substance canonique, n'était pas bien satisfaisante.

C. Cependant, de l'existence de l'effet thermoélectrique homogène, l'auteur avait conclu l'existence de l'effet inverse : dans un circuit homogène à température uniforme l'établissement d'une différence de potentiel *V*, c'est-à-dire d'un courant électrique, donne lieu à une différence de température *u* proportionnelle à *V*, et qui, par conséquent, augmente le long du conducteur (« effet électrothermique homogène », Benedicks, 1918).

Il fut relativement facile de parvenir à des différences de température très considérables, par exemple en employant des fils de constantan enroulés, d'une longueur de 65 m environ.

Pour ce qui est du mercure liquide, l'existence de ce 2e effet a été, selon l'avis de l'auteur, nettement prouvée par un grand nombre d'essais (G. Siljeholm), le mieux avec un toroïde, contenant, enroulé, un tube flexible de 15 m et contenant du Hg.

D. Afin d'étudier cet effet, appelé par M. Meissner : 2e effet Benedicks », tandis qu'il a désigné l'effet thermoélectrique homogène comme « 1er effet Benedicks », l'auteur a employé (avec MM. Borgmann et Sederholm) un pont de Wheatstone de haute précision : la différence de température *u* est mesurée résistométriquement. De telles expériences, dans un vide poussé très loin, ont donné lieu à la découverte, que la présence d'ions gazeux dans le platine y change la grandeur *et même le signe* du 2e effet. Du point de vue de la théorie phorétique, ceci était facile à expliquer.

Nous avons encore constaté qu'une semblable influence des ions se laissait mesurer également dans le cas du cuivre.

Ces résultats très inattendus ont abouti à cette question : est-ce que cette influence des ions exerce une influence sur le 2e effet également dans le cas du mercure ?

Des expériences très soignées (avec M. Sederholm, 1936) ont donné la réponse à cette question : dans le mercure soigneusement distillé, la présence d'ions (absorbés de l'atmosphère) exerce une influence très considérable. Nous avons constaté qu'un séjour prolongé du mercure dans le vide change le coefficient du 2e effet Benedicks : la valeur, trouvée négative dans les expériences antérieures, est successivement changée en une valeur *positive considérablement plus grande.*

E. En possession de ce fait important, il était naturel de penser qu'une légère teneur de gaz pourrait profondément influencer également le 1er effet Benedicks dans le mercure. Ch'en et Band (1936) venaient d'affirmer l'existence, dans le Hg, d'un tel effet, du signe négatif trouvé antérieurement, mais on a constaté, au cours des expériences, que l'effet *changeait parfois de signe*, ce qui amenait des doutes sur son authenticité.

Par conséquent, non sans difficulté, des déterminations du 1er effet ont été exécutées sur le mercure contenu dans un appareil à étranglement à haut vide — où la contamination avec les constituants de l'air était exclue (avec M. Sederholm, 1938).

Voici le résultat : lorsque le mercure est dans un grand état de pureté, sans la présence d'ions étrangers, *le coefficient du 1er effet Benedicks a le signe opposé* (+) *à celui observé auparavant* (—), et il paraît avoir une valeur absolue sensiblement plus grande.

Ceci explique les difficultés éprouvées pour ce qui est du mercure dans la IIe période précitée : la faible activité thermoélectrique constatée dans le Hg ordinaire sera causée par ce que des ions absorbés, en petite quantité, causent une action opposée à celle du métal Hg en état de pureté.

[1] Conférence faite devant la Société de Physique le 18 avril 1939, sous la présidence de M. P. Chevenard.

Tout d'abord, je tiens à vous dire combien j'apprécie l'honneur de faire une conférence devant cette illustre Société de Physique qui a tant contribué au progrès de la Physique. Je me souviens combien mon vénérable ami, Charles-Édouard Guillaume, était en admiration devant votre Société. Je me permettrai de citer quelques mots qu'il a écrits au sujet de la Société de Physique : « J'y venais avec émotion et une sorte de crainte religieuse. Mais, dès le premier contact, toute angoisse disparut... j'eus à ce moment la première révélation de ce qu'a de profondément humain la culture française ». Pour ce qui est de M. Guillaume, je me souviens également bien de la haute estime dans laquelle il tenait un jeune savant qui était intimement lié à la production de l'invar, et c'est pour moi un grand plaisir de voir aujourd'hui ce jeune savant comme Président de la Société de Physique.

1. Aperçu sur le développement des idées concernant les courants thermoélectriques dans un circuit monométallique. — Dès l'importante découverte de Seebeck [1] (1821, 1823), l'éminent physicien français Antoine-César Becquerel [2] (1823, 1829) s'occupa du « dégagement de l'électricité » dans un seul métal, tandis que Seebeck avait considéré en premier lieu la génération thermique d'un courant dans une combinaison de deux métaux (effet Seebeck). Becquerel affirma que le courant observé « est dû au mouvement de la chaleur dans chaque métal ». De ses expériences, Becquerel a tiré cette conclusion : « on peut aussi obtenir un courant électrique dans le circuit d'un seul métal, quelle que soit sa texture, cristalline ou non ».

Au lieu de l'aiguille aimantée employée par Seebeck Becquerel a introduit, dans les études thermoélectriques, l'emploi du galvanomètre.

A propos des recherches thermoélectriques de Becquerel, je rappellerai que ce sont ses recherches sur les alliages de platine, continuées et perfectionnées par Henry Le Chatelier, qui ont donné aux savants l'emploi jusqu'ici le plus important de la thermoélectricité : le *pyromètre thermoélectrique Le Chatelier.*

Après Becquerel, Yelin, Œrsted, Nobili, Sturgeon [3], [4] s'occupèrent des courants thermoélectriques dans un circuit homogène. On peut distinguer une *première période*, jusqu'à 1833, où les savants admettaient sans réserve l'existence de courants thermoélectriques dans un circuit monométallique.

Une seconde période, de 1835 à 1886, est caractérisée par l'apparition successive des doutes sur l'existence réelle de tels courants.

Afin d'éliminer les sources d'erreur occasionnées par une hétérogénéité ou par des tensions intérieures d'un métal solide quasi homogène, on a eu recours à du *mercure liquide,* où des tensions intérieures sont exclues, et qui, on le pensait, devait être facile à produire, par distillation, dans un état de pureté bien définie.

Ainsi, parmi beaucoup d'autres : Emmet, Matteucci, Henrici et Gaugain [4] n'ont pas pu constater de thermo-courants dans le mercure liquide. Tout spécialement, Magnus [5] (1851) a exécuté des recherches très précises. Malgré des arrangements de chauffage très variés, il ne réussit pas à observer des courants thermoélectriques dans le mercure; il a considérablement critiqué les essais de Becquerel. F. Braun [4], à Strasbourg, a répété les expériences de Magnus sur un amalgame liquide ($3Hg + 1Bi + 1Pb$). Il affirme que, si dans l'amalgame chauffé à 300° C on introduit de l'amalgame froid, les deux parties étant reliées à un galvanomètre, « aucun courant thermoélectrique n'a pu être observé, dont la force électromotrice ait surpassé $0{,}5.10^{-6}$ V, ce qui était pour moi la limite des grandeurs mesurables ».

Ce fut particulièrement à cause de ces résultats négatifs donnés par un métal liquide, que Mascart et Joubert [6], dans leurs excellentes *Leçons sur l'électricité et le magnétisme* (1882-1886), énoncèrent : « dans un circuit homogène, il n'y a jamais de courant permanent, quelles que soient la forme du conducteur et les variations de température qui existent entre les différents points du circuit ». Cette *loi de Magnus* a été adoptée par presque toutes les expositions subséquentes de la *thermoélectronique.* Pendant plus d'une dizaine d'années, la loi de Magnus resta incontestée.

Une *troisième période,* dès 1898, fut caractérisée par l'apparition de doutes sur l'exactitude de la loi de Magnus. Ainsi, B. Rosing [7] (1898) se servit d'une méthode déjà employée par Seebeck et Becquerel : on chauffe l'un des bouts de deux fils identiques reliés au galvanomètre; ayant mis ce bout en contact avec l'autre, on obtient une déviation passagère du galvanomètre. Cette méthode primitive ne pourra jamais être convaincante; néanmoins, elle n'est pas sans intérêt.

On doit à H. Egg-Sieberg [8] (1900) l'hypothèse que des courants thermoélectriques prennent naissance dans un circuit homogène *dans le cas d'un gradient de température asymétrique.* Afin de prouver cette hypothèse il s'est cependant essentiellement servi de fils de fer, sans considérer le fait souvent observé que l'allotropie du fer causera nécessairement l'apparition de deux phases, c'est-à-dire d'un effet Seebeck. Ces deux recherches n'ont pas réussi à faire renaître un intérêt critique pour la loi de Magnus.

H. Hörig [9] (1913) s'est demandé s'il n'existe pas une différence de potentiel entre les parties d'un métal à différentes températures, question d'une grande importance ici. Il a conclu de ses expériences sur argent-nickel qu'une telle différence, si elle existait, était moins de $\pm 35\,\mu$V/degré. Or,

d'après les données thermoélectriques, la différence réelle serait beaucoup au-dessous de cette valeur.

2. Premiers travaux de C. Benedicks sur les courants thermoélectriques dans un circuit homogène. — Vers ce temps, j'avais fait un examen détaillé de la conductibilité électrique $\varkappa$ de tous les métaux connus [10]; il montre que la conductibilité électrique des métaux est étroitement liée à la fréquence ν de leurs atomes, calculée au moyen des données thermiques. Tandis que, auparavant, $\varkappa$, représenté en fonction du (poids ou) nombre atomique, donnait un diagramme absolument irrégulier, le $\varkappa_A$, rapporté au même nombre d'atomes, montrait un peu de régularité. Or, j'ai trouvé que le quotient de $\varkappa$ par ν, c'est-à-dire la « capacité de conduction » $C = \varkappa_A/\nu$ fait voir une harmonie surprenante avec le système périodique (*fig.* 1). Cette capacité de conduction C est remarquablement grande pour les métaux monovalents alcalins, ce qui constitue un premier rapprochement des conductions métalliques et électrolytiques.

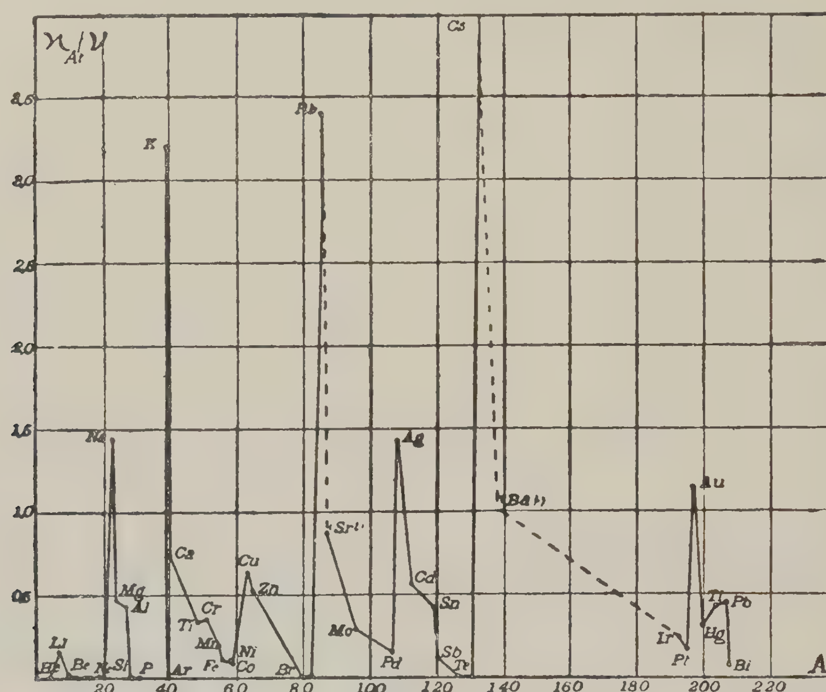


Fig. 1.

Basée sur le fait que la fréquence ν des atomes exerce une influence dominatrice sur la conductibilité, une *théorie phorétique* de conduction se présentait comme plausible : sous l'influence d'un champ électrique, un électron (éventuellement simultanément deux) passe d'un atome à l'atome voisin au moment où, dans l'agitation thermique, les atomes sont suffisamment rapprochés pour que les orbites des électrons extérieurs se touchent.

En passant, je me permettrai de faire remarquer que cette manière de voir paraît être la seule qui nous fournisse une explication de la supra-conduction : lorsque, grâce à une diminution suffisante de l'agitation thermique, les orbites des électrons se touchent le long d'une suite d'atomes, un électron pourra passer sans résistance le long de cette chaîne *supra-conductrice*. On conçoit facilement, en adoptant cette manière de voir, que la supra-conduction s'observera de préférence chez les métaux plurivalents, tandis que, comme nous l'avons vu, la conduction métallique normale est particulièrement grande pour les métaux monovalents (²).

Une conséquence de cette théorie phorétique était, à mon avis, qu'il y aurait une certaine proportionnalité entre les conductions électrique et thermique, ce qui, cependant, ne suffisait pas pour arriver à la proportionnalité plus proche énoncée par la loi de Wiedemann-Franz. Il me paraissait plausible d'admettre que la grande conductibilité thermique des bons conducteurs électriques était causée par une certaine *chaleur Thomson intérieure* causée par l'apparition de courants thermoélectriques dans le métal homogène (1916). Si cette hypothèse était correcte, la conductibilité thermique d'un métal devrait être réduite si le métal est subdivisé en

(²) Les métaux supraconducteurs se groupent nettement autour de la 4ᵉ colonne du système périodique.

fils très fins isolés. Je me suis convaincu qu'il en est ainsi : un faisceau de fil de cuivre électrolytique, d'un diamètre de 0,06 mm, a donné, après considération de toutes les sources d'erreur, une conductibilité thermique *nettement moindre* que celle d'un conducteur massif qui possède exactement la même conductibilité électrique. La différence s'élevait à 5 à 10 pour 100 [12], [13].

Un grand nombre d'essais directs m'a permis d'affirmer que, *dans un circuit métallique homogène, une distribution asymétrique de la température donne naissance à une force électromotrice.* L'asymétrie nécessaire s'obtient facilement au moyen d'un *étranglement* du circuit, que l'on chauffe d'un côté ou de l'autre côté de l'étranglement. Un étranglement s'obtient déjà en croisant deux conducteurs cylindriques. Les forces électromotrices obtenues E sont du même ordre de grandeur que celles de l'effet Seebeck. Ainsi, le graphite pur donne un pouvoir thermoélectrique $\frac{dE}{dT} = 6{,}7\,\mu\text{V/degré}$; à titre de comparaison, rappelons que le couple Le Chatelier Pt/PtRh 10 pour 100 donne, à la température ordinaire, $\frac{dE}{dT} = 5\,\mu\text{V/degré}$. Une « croix étranglée de fil de tungstène » diamètre 0,22 mm), donne, avec une température de 900° environ (du fil chauffé), une force électromotrice E surpassant 19 mV; l'oxydation ne fait que diminuer E. Les E observées avaient partout même signe et même grandeur relative approximative que l'effet Thomson σ; ainsi, des lames asymétriques, chauffées de haut ou d'en bas dans un champ magnétique de 1400 gauss ont donné les déviations suivantes (proportionnelles à E) :

	σ microcal. par coulomb.	Déviations E (en mm).
Cu	+0,38	+25
Pb	+0,043	+ 1,2
Constantan	−5,50	−93

Dans le *mercure* liquide, cependant, la force électromotrice a été très faible, et « négative », ce qui signifie que, dans la chute de température brusque, les électrons passent du métal froid au métal chauffé [15]. Je me suis servi d'une lamelle asymétrique de Hg, suspendue dans un champ magnétique; le spot du galvanomètre a donné une déviation de 19 mm. Cette expérience a été de beaucoup perfectionnée, au laboratoire Lippmann, par M. Gouineau [16] (1920), qui a suspendu un circuit de mercure étranglé; il a obtenu, dans un champ de 2 000 gauss, des déviations de 500 mm (à une distance miroir échelle de 1500 mm).

Un peu avant, j'avais fait une série d'expériences sur l'effet thermoélectrique homogène du mercure, démontré au moyen du galvanomètre [17] (1919). J'ai retrouvé le signe négatif; ce qui était important,

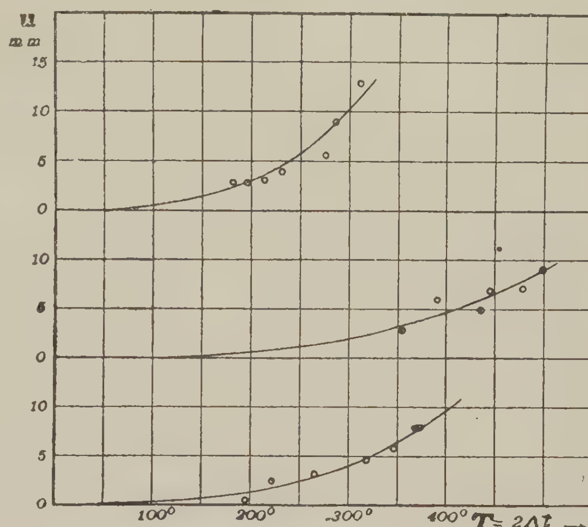


Fig. 2.

c'est que les forces électromotrices E observées comme le demande la théorie, sont *proportionnelles à la* 3e *puissance* de la différence de température ΔT existant à l'étranglement : $E = k\,(\Delta T)^3$ (voir *fig.* 2). Les déviations obtenues au galvanomètre (où 1 mm $= 4{,}8.10^{-9}$ V) ne surpassaient cependant pas 13 mm, pour une différence de température $\Delta t = 150°$ C du récipient étranglé, réalisé dans des substances peu conductrices, comme celle des crayons d'ardoise. Ces expériences n'étaient pas à l'abri de toute objection et il y avait des difficultés très considérables d'aller plus loin.

3. Recherches sur l'effet inverse : l'effet électrothermique homogène. — Jean-Charles-Athanase Peltier, ci-devant horloger à Paris, a fait, en 1834, l'importante découverte que l'effet Seebeck, connu depuis 13 ans, pouvait être inversé : si un circuit bimétallique possède une température uniforme et si l'on y établit une différence de potentiel — au moyen d'un courant électrique i — on sait qu'une différence de température apparaît aux soudures, proportionnelle à i.

A cause de l'existence de cet *effet Peltier*, il était naturel de se figurer que l'effet thermoélectrique homogène également pouvait être inversé : si un circuit monométallique possède une température uniforme et si l'on y établit une différence de potentiel V, on s'attendra à ce que la température change le long du circuit, d'une manière proportionnelle à V.

Cet effet inverse, l'*effet électrothermique homogène*, serait relié à l'effet Thomson, mais ne présupposerait pas, comme celui-ci, l'existence d'un gradient de température. Ajoutons que, du point de vue de la

théorie phorétique, l'existence de cet effet inverse paraît très plausible. Puisque l'effet thermoélectrique était le plus facile à observer dans le cas d'un étranglement, il paraissait qu'il en serait de même pour ce qui est de l'effet inverse. Un grand nombre d'essais ont donc été exécutés sur des cylindres de différents métaux, où des étranglements cylindriques avaient été pratiqués de différentes longueurs l, et de diamètres variables. Sans exception, et avec une régularité surprenante dans le plus

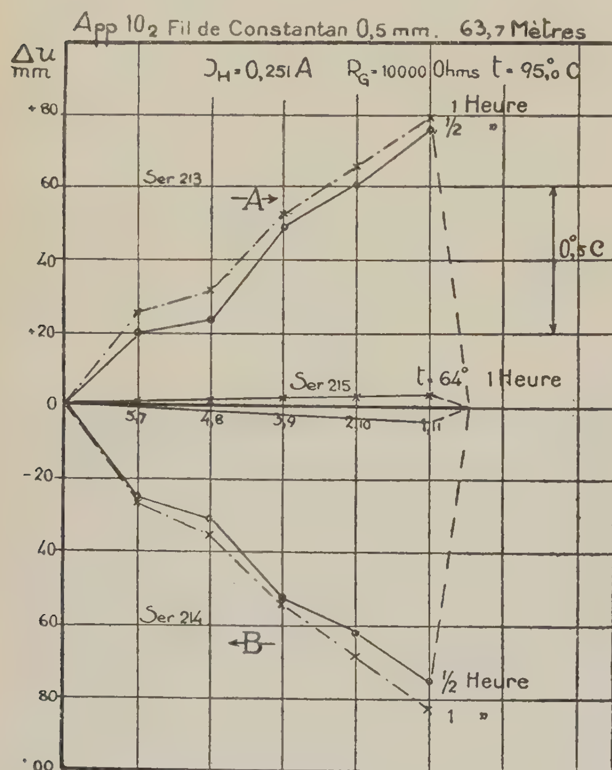


Fig. 3.

grand nombre des cas, on pouvait constater la présence de l'effet attendu [18] (1918). Très caractéristique était le fait que, dans une *croix étranglée* d'or ou de platine (1 mm), métaux les plus à l'abri des sources d'erreur, on obtient l'effet électrothermique cherché avec une intensité croissante avec le courant i. Or, lorsque i a dépassé 4 A environ, la région étranglée commence à s'échauffer (effet Joule) suffisamment pour faire apparaître un effet Thomson très considérable. Le point important, c'est que cet effet Thomson (automatique) possède une *direction opposée* à celle de l'effet électrothermique homogène, ce qui cause l'apparition d'un point d'inversion très caractéristique.

Ce qui était frappant, c'est que l'on arrivait, par extrapolation, à la conclusion que l'effet devait être mesurable même dans le cas $l = 0$, c'est-à-dire *dans le cas d'un conducteur à section constante.*

Des expériences sur des fils de maillechort (German Silver) et de constantan, d'une longueur de 5 m environ, ont nettement établi qu'il y a un changement de température mesurable, même dans le cas d'un conducteur de section uniforme (1920) [19], [20].

Ces mesures ont été perfectionnées au moyen de l'emploi de fils uniformes (constantan, cuivre) d'une grande longueur (60 m environ), enroulés sur un cylindre qui se composait de 9 anneaux isolants (bakélite), intercalés entre 10 anneaux-calorimètres en cuivre, dont on mesurait les changements de température (*fig.* 5). Des tubes extérieurs et intérieurs, en cuivre, assuraient l'uniformité de température.

Cet arrangement donnait nécessairement des différences de température Δu considérablement moindres que les différences vraies : sacrifice à l'autel de la sûreté ! Néanmoins les Δu obtenus, très réguliers, ont été fort considérables (jusqu'à $+ 0^\circ 2$ C), comme le fait voir, pour le constantan, la figure 3 (températures moyennes respectives : 64°, 95°). Des résultats analogues ont été obtenus pour le cuivre (températures 47°, 64°,5, 102°). Pour ces deux métaux, la direction de l'effet obtenu a des signes opposés.

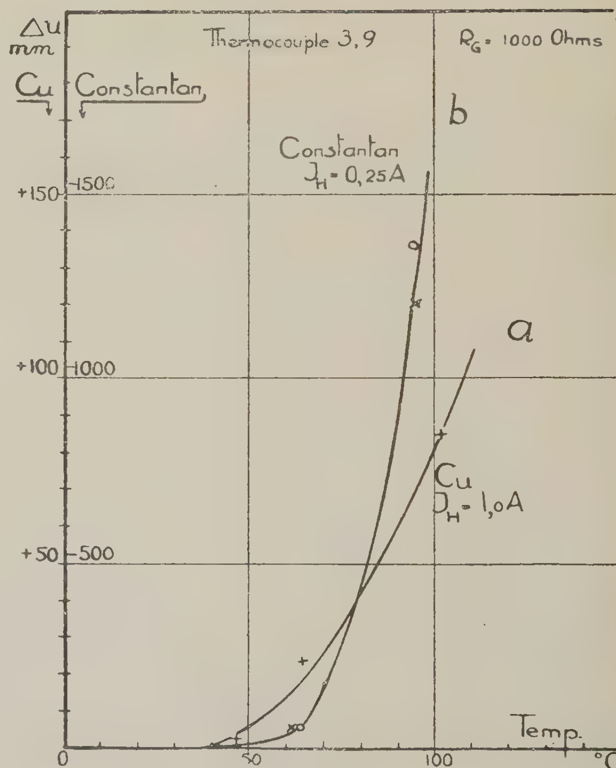


Fig. 4.

On voit encore que l'effet électrothermique augmente avec la tempéiature (moyenne) d'une manière frappante (*fig.* 4). Ces courbes sont intéressantes

en ce qu'elles font voir une allure qui ressemble à celle de l'équation de Richardson. Ceci paraît signifier que le nombre des ions qui se forment dans le métal et qui déterminent l'apparition de l'effet électrothermique homogène augmente parallèlement au nombre d'électrons projetés dans le vide.

App. No	Configuration	$K \times 10^6$
0		885
5		54
4		22
6		4.7
11		2.4

Fig. 5.

Pour ce qui est du mercure, un grand nombre d'essais très variés — et que nous devons tout spécialement à M. G. Siljeholm [21] — a été exécuté; tout d'abord on s'est servi d'un conducteur étranglé. L'allure des courbes $u - I_H$ obtenues est très caractéristique : à des courants I_H faibles on a un effet (u) (négatif) net, mais assez faible. En augmentant le courant, on trouve des u positifs, de plus en plus grands; ceci tient à ce que la portion étranglée se chauffe successivement (par l'effet Joule) causant un effet Thomson « automatique ». Si on a le soin d'égaliser très soigneusement la température, les u observées sont toujours négatives et la courbe $u - I_H$ est une droite : c'est l'effet électrothermique homogène; sans égalisation de la température, on trouve des points sur une courbe positive rapidement ascendante; c'est ici l'effet Thomson qui domine.

La méthode, employant un long conducteur, a été appliquée pour le mercure, à l'aide d'un tube flexible de 15 m, enroulé sur un toroïde convenable. Pour les différentes expériences exécutées sur le mercure liquide, on a réuni (*fig.* 5) les constantes K de la formule $u = Ki\frac{l}{S}$ où l = longueur entre les points de mesure et S = section traversée par le courant i. On voit que K n'est pas une constante caractéristique du métal, mais une mesure de l'efficacité de la configuration du conducteur (3).

4. Méthode résistométrique employée pour l'étude du 2e effet. — Il y a intérêt à employer une méthode qui diffère entièrement des méthodes précédentes. Avec M. C. W. Borgmann [24] et M. P. Sederholm [25], j'ai employé une méthode résistométrique, consistant simplement en un pont de Wheatstone de haute précision (*fig.* 6). Le fil à étudier est *abcde*; il est en platine, de diamètre 0,3 mm et courbé en cercle avec deux longs bouts libres rapprochés; le cercle est suspendu dans un vide élevé, au moyen de fils minces (0,15 mm) du même métal qui correspondent aux conducteurs auxiliaires *bf*, *cg*, *dh* de la figure. Les résistances *bc* et *cd*, à peu près égales, sont les résistances R_1 et R_2 du pont. R_3 et R_4 sont en manganine et le contact mobile est en l. Pour un courant alternatif, le point d'équilibre serait en l; pour un courant continu, R_1 sera, par exemple, un peu moins chaude que R_2, d'où un déséquilibre du pont. En renversant le courant, le point d'équilibre passera de l'autre côté de l et son déplacement total sera une mesure de la variation de résistance.

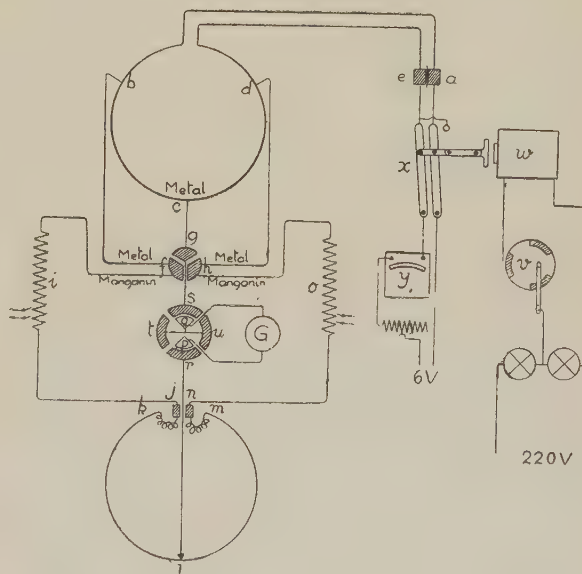


Fig. 6.

En apportant les soins nécessaires, l'appareil a fonctionné très régulièrement. Cependant, nous avons fait la découverte très inattendue que, en chauffant le platine successivement à des tempéra-

(3) Les résultats précédents, concernant l'effet électrothermique homogène, ont déjà été mentionnés dans une conférence que j'ai eu l'honneur de faire à Paris (Réunion Internationale de Chimie-Physique), le 18 octobre 1933 [22]. L'existence de cet effet pouvait être considérée comme suffisamment prouvée. Qu'il me soit permis de mentionner, dès maintenant, que M. W. Meissner [23] a introduit, pour l'effet thermoélectrique homogène (en abrégé TEH), resp. pour l'effet électrothermique homogène (ETH) les dénominations « 1er effet Benedicks », resp. « 2e effet Benedicks », qui ont l'avantage de la brièveté, et que je me permettrai d'accepter.

tures de plus en plus élevées, jusqu'à 600° C, il y a des changements du 2e effet très frappants, pour ce qui est de la grandeur *et du signe* de l'effet. Nous avons constaté que la cause de ces variations était la *présence de certaines quantités de gaz dans le métal*, qui ne disparaissent que lentement, même dans un vide poussé très loin. D'après le caractère du 2e effet, la présence d'ions dans le métal pourra exercer une influence sur cet effet.

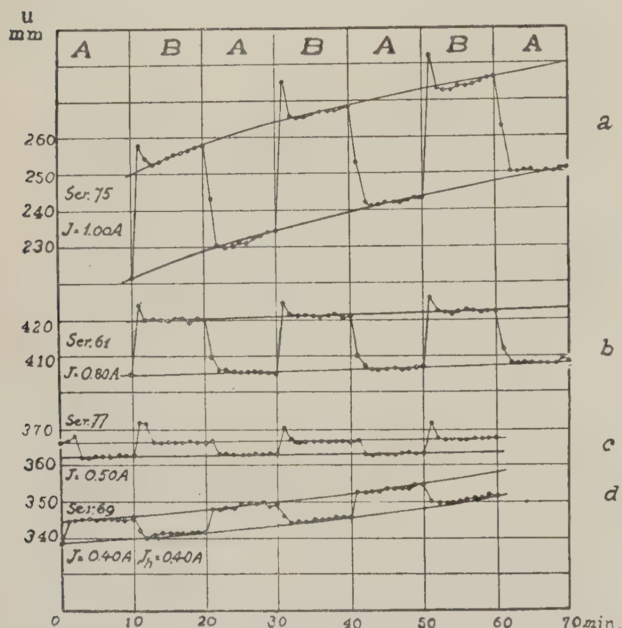


Fig. 7.

Afin d'établir nettement l'exactitude de la méthode résistométrique, des essais semblables ont été faits sur le cuivre, où la solubilité des gaz sera beaucoup moindre. On a trouvé que, ici également, l'influence des ions se fait sentir, mais d'une manière bien plus faible. La valeur Δl (différence des positions d'équilibre du pont de Wheatstone) qu'on obtient finalement après un vide prolongé de 10^{-5} mm ne diffère que très peu de la valeur Δl qu'on obtient finalement dans un vide de 10^{-1} mm Hg.

En possession de cette méthode, M. Sederholm et l'auteur firent alors des essais semblables dans le vide sur le « métal canonique », le mercure [26]. Le Hg était contenu dans un mince tube de verre calibré, formant une bande avec deux bouts rapprochés. Les changements de température étaient mesurés directement au moyen d'un couple thermoélectrique. On renversait le courant toutes les 10 min environ et on lisait le galvanomètre à chaque minute. Pour ce qui est de l'existence du 2e effet dans le mercure, cet appareil a donné des résultats très réguliers et convaincants comme le fait voir la figure 7. La seule source d'erreur à objecter était la possibilité que, malgré les soins pris, le milieu du tube pouvait avoir une température un peu supérieure à celle des prises de température. Pour le contrôle, on a introduit une petite spirale de chauffage tout près du milieu. Lorsque la spirale n'était pas chauffée, le Δu se montait sensiblement à 33 mm. En chauffant avec un courant auxiliaire de 0,113 A, ce qui faisait un chauffage considérable, le Δu observé n'a subi qu'une diminution assez faible à 29,4. L'expérience prouve donc qu'un effet Thomson éventuel n'exerce ici qu'une influence assez faible et, ce qui est important, qu'il a une direction opposée à celle du 2e effet Benedicks. L'influence des gaz est aussi très important pour le mercure. Avec du mercure distillé comme d'habitude, l'effet était négatif et augmentait assez nettement avec la température. Une série de déterminations a été répétée sur la même masse de mercure, après une exposition de 12 h dans le vide. A toutes les températures, l'*effet avait diminué*, ce qui était nettement accusé par le fait que, à 20° C environ, *l'effet avait changé de signe*. Après un séjour du Hg de 48 h dans le vide, on a obtenu des points sur une courbe *entièrement située dans le domaine positif*.

Afin de vérifier ce résultat important, on a préparé un nouvel appareil, qui pouvait être rempli d'un mercure qui a été complètement à l'abri de toute exposition à l'air, et scellé. Le capillaire employé ici avait une épaisseur un peu plus grande; les valeurs obtenues ne sont donc pas d'une comparabilité quantitative. Sans réduction, on peut dire que ces observations confirment le fait que, *lorsque le mercure est exempt de gaz, ou d'ions étrangers, le 2e effet Benedicks est positif*, et, probablement plus fort que dans le mercure ordinaire.

On peut tirer de ces faits quelques conclusions importantes pour la thermoélectronique. Par exemple, celle-ci : toutes les déterminations antérieures de l'effet Thomson dans le mercure sont probablement erronées, même pour ce qui est du signe négatif. Ainsi disparaîtrait une anomalie assez remarquable du système périodique : tandis que dans la 2e colonne, le zinc et le cadmium possèdent des coefficients Thomson positifs; le mercure a toujours donné le signe contraire.

5. Retour au 1er effet dans le mercure. — Mais la conclusion qui nous intéresse le plus est la suivante : ayant établi que l'influence des ions de gaz se superpose au 2e effet du métal pur, de manière à rendre éventuellement le 2e effet résultant sensiblement nul, *il sera naturel de s'attendre à ce qu'il en soit de même pour le 1er effet.*

Il y avait donc un intérêt considérable à décider expérimentalement si cette conclusion est exacte ou non; elle implique que, si l'on éloigne du mercure les ions étrangers, le signe du 1er effet Benedicks changera, du signe négatif trouvé jusqu'ici, à un signe positif.

L'appareil de verre, employé avec M. Sederholm [27]

(1938), se voit figure 8. En *A* se trouve un étranglement; on mesure la température des deux côtés au moyen des couples placés dans les tubes intérieurs minces BB′ scellés sur le tube. Les tubes BC, BC′ sont horizontaux et en bon contact thermique. CC′ représentent des électrodes de platine. En AB, AB′, la température était influencée alternativement par une petite flamme de gaz et un jet d'air. La forme de l'étranglement se voit en *c*. G est une lamelle de mica, avec un trou de 0,2 mm; elle est entourée de deux anneaux de stéatite H, H′.

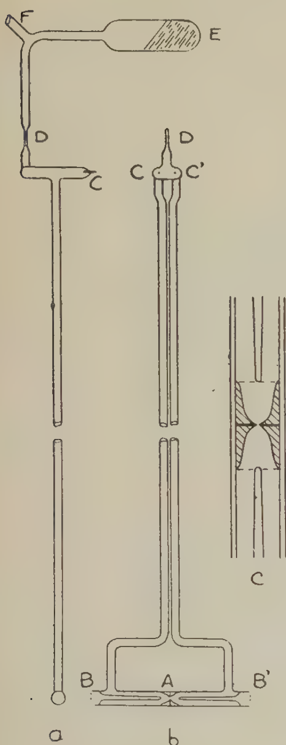


Fig. 8.

Le mercure, bien distillé déjà d'avance, se trouvait dans le récipient E (l'appareil étant incliné lors du remplissage). L'orifice F menait à une pompe de diffusion Leybold à mercure. Un haut vide (environ 10^{-6} mm) étant établi pendant un temps assez long, le tube a été rempli par distillation et scellé en D.

Le galvanomètre employé était de *P. J. Kipp et Zonen*, modèle *Zernike*. Sur l'échelle, distante de 5 m, on avait 1 mm pour $1{,}16.10^{-9}$ V. La différence de température était enregistrée par un instrument de Cambridge (« Double Thread Recorder »). Pour le reste, l'arrangement était le même que dans les expériences antérieures.

Les résultats expérimentaux se représentent, pour des périodes de chauffage de 10, 15 et 30 min, par des courbes assez analogues à celles de la figure 7. On en déduit que le 1er *effet Benedicks existe dans le mercure très pur*; les deux séries faites présentent un bon accord, mettant la reproductibilité hors de doute.

Il faudra noter la présence d'un point d'inflexion, facile à voir à quelques endroits; nous y reviendrons. L'état stationnaire est réalisé déjà après un chauffage de 10 min environ.

Vient maintenant la question centrale concernant le *signe* de l'effet observé. On a constaté que la portion chauffée se comporte comme *anode* (électrode positive) du circuit extérieur. Ceci revient à dire que, dans la région d'un gradient de température brusque, les électrons passent du métal chaud au métal froid. Le signe du 1er effet est donc *positif*, comme pour le cuivre, tandis que précédemment on n'avait trouvé qu'un signe négatif, comme pour le constantan. Ceci constitue une preuve importante de l'exactitude de nos prémisses.

Dans ces expériences, les températures employées n'ont pas beaucoup varié. Si on les porte cependant en abscisses, avec l'effet *u* en ordonnées dans un diagramme, on obtient encore une courbe du troisième degré, comme dans la figure 2; les points observés s'arrangent assez bien le long de cette courbe. C'est le résultat déjà obtenu avec le mercure qui, moins pur, a donné un 1er effet négatif.

Le fait que l'effet *u* est une fonction du troisième degré de ΔT ou, plus strictement exprimé, du gradient de température, nous fournit l'explication d'un détail déjà mentionné, à savoir l'existence d'un point à tangente horizontale.

La figure 9 représente en haut deux périodes de chauffage (courbes exponentielles). A cause de la loi du 3e degré, la partie presque rectiligne *ab* (s'étendant jusqu'à $\Delta t = 0$) donnera, pour *u*, une ligne courbée *a′b′*. On conçoit facilement que la partie *bc* doit donner une ligne courbée comme *b′c′*. Dans la seconde période, la courbe du 1er effet doit avoir une tangente horizontale en *d′*. C'est cette allure des courbes que nous avons déjà remarquée dans les courbes observées : elle donne une preuve supplémentaire, et inattendue, de la validité de la fonction du 3e degré. Les observations nouvelles, on le voit, font voir une cohérence très satisfaisante. On pourra dire que nous sommes, dès maintenant, en possession d'une *preuve définitive* de l'existence, dans le métal liquide, du 1er effet Benedicks.

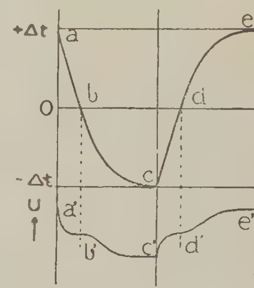


Fig. 9.

Et nous entrevoyons en même temps la raison de ce que les expérimentateurs très habiles de la 2e période précitée ont éprouvé de si grandes difficultés pour ce qui est de l'observation de l'effet thermoélectrique homogène dans le mercure : la faible activité thermoélectrique du mercure ordinaire sera, en grande partie du moins, causée par ce que des *ions absorbés, en petite quantité, exercent une influence opposée à celle du métal* Hg *en état de pureté*.

L'hypothèse exprimée par Ch'en et Band [28], impliquant que le changement observé par eux du 1e effet Benedicks dans le mercure était causé par « un arrangement anisotropique, quasi cristallin des molécules superficielles du mercure, disparaissant à une température élevée », n'est plus nécessaire : il suffira d'admettre que la teneur en gaz du mercure a un peu varié.

Beaucoup de questions restent à traiter expérimentalement. A présent, nous sommes occupés à

réaliser l'enregistrement automatique du 1er effet Benedicks dans le mercure pur.

Dans ce qui précède, peu de mention a été faite du traitement théorique de ce domaine. En effet, à mon avis, il est indispensable de connaître d'abord, par une recherche expérimentale, les phénomènes qualitatifs existant dans un domaine de la Physique avant de hasarder la construction de théories quantitatives.

Je me permettrai cependant de signaler ici deux travaux théoriques publiés à Paris : dans les *Actualités scientifiques et industrielles*, un mémoire de M. Lothar Nordheim [29], qui fait voir que, d'après la théorie moderne, le 1er effet Benedicks doit apparaître « dans tous les cas où une variation de la température existe, assez brusque pour qu'elle soit sensible à des distances qui sont de l'ordre du parcours libre des électrons » (1934).

D'autre part M. Félix Michaud [30] est arrivé à la conclusion que « le passage d'un courant électrique dans un conducteur provoque un entraînement partiel de l'entropie », formulation qui paraît peut-être énoncer l'existence du 2e effet Benedicks.

Mesdames, Messieurs,

Je désire maintenant vous exprimer ma vive gratitude de l'attention que vous avez bien voulu me prêter. Qu'il me soit également permis de revêtir de paroles mes sentiments de reconnaissance respectueuse à l'Académie des Sciences de Paris, qui, en me décernant il y a longtemps le prix Henry Wild et, assez récemment, le prix Becquerel, dont je me fais une gloire particulière, a encouragé ces recherches dans le domaine des circuits monométalliques, où la perspicacité de Becquerel a entrevu, sinon établi, des relations importantes.

Manuscrit reçu en 1940.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] T. J. Seebeck, *Gilb. Ann.*, 1823, **73** (**115**), p. 430; *Pogg. Ann.*, 1926, **6**, p. 1, 133 et 253.
[2] A. C. Becquerel, *Ann. Chim. phys.*, 1823, **23**, p. 135; *Ibid.*, 1826, 2e série, **31**, p. 357; *Traité expérimental de l'électricité*, Paris 1834-1840, **2**, p. 1834.
[3] Pour les références d'ancienne date, *voir* C. Benedicks, *Kritische Studien der Literatur betreffend Thermospannungen im einmetallischen Kreise* (*Arkiv f. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1919, **14**, n° **20**, p. 1).
[4] C. Benedicks, *Jetziger Stand der Grundlegenden Kenntnisse der Thermoelektricität*, 1929, **8**, p. 25.
[5] H. G. Magnus, *Pogg. Ann.*, 1851, **83**, p. 469.
[6] E. Mascart et J. Joubert, *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*, Paris, 1882-1886, I, p. 298; 2e éd. Paris, 1896-1897, I, p. 316.
[7] B. Rosing, *J. Soc. phys. chim. Russe* (russe), 1898, **30**, p. 151; *Beibl. Wied. Ann.*, 1899, **23**, p. 566.
[8] H. Egg-Sieberg, *Elektrochem. Z.*, 1900, **21**, p. 619. — C. Heinke, *Handbuch der Elektrotechnik*, Leipzig, 1902, I, **1**, p. 260.
[9] H. Hörig, *Physik Z.*, 1913, **14**, p. 446 et 1914, **15**, p. 388; *Ann. Phys.*, 1914, 4e série, **43**, p. 525.
[10] C. Benedicks, *Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik*, 1916, **13**, p. 351.
[11] C. Benedicks, *Arkivf. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1933, 23 A, n° **20**, p. 1; *Ann. d. Phys.*, 1933, 5e série, **17**, p. 169.
[12] C. Benedicks, *C. R. Acad. Sc.*, *Paris*, 1916, **163**, p. 751.
[13] C. Benedicks, *Ann. d. Phys.*, 1918, 4e série, **55**, p. 1 et 103.
[14] C. Benedicks, *C. R. Acad. Sc.*, *Paris*, 1917, **165**, p. 391.
[15] C. Benedicks, *C. R. Acad. Sc.*, *Paris*, 1917, **165**, p. 426.
[16] Gouineau, *C. R. Acad. Sc.*, 1920, **170**, p. 1567.
[17] C. Benedicks, *C. R. Acad. Sc.*, *Paris*, 1919, **169**, p. 578; *Ann. d. Phys.*, 1920, 4e série, **62**, p. 185.
[18] C. Benedicks, *C. R. Acad. Sc.*, *Paris*, 1918, **167**, p. 296.
[19] C. Benedicks, *C. R. Acad. Sc.*, *Paris*, 1920, **170**, p. 1382.
[20] C. Benedicks, *The Homogeneous Electro-Thermic Effect.* (*Ingeniörsvetenskapsakademiens Handlingar*, Stockholm, 1921, n° **5**, p. 1).
[21] C. Benedicks et G. Siljeholm, *Ark. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1933, 23 A, n° **27**, p. 1; 1933, 24 **A**, n° **1**, p. 1; 1933, 24 A, n° **7**, p. 1.
[22] C. Benedicks, *Actualités scientifiques et industrielles* (*Réunion internat. de Chimie-Physique*, Paris, 1934, 1933, XIV).
[23] W. Meissner, *Handb. d. Experimentalphysik*, Leipzig, 1935, Bd. **11-12**, p. 443, 480.
[24] C. Benedicks et C. W. Borgmann, *Ark. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1934, 24 B, n° **10**, p. 1.
[25] C. Benedicks, C. W. Borgmann et P. Sederholm, *Ark. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1935, 25 A, n° **9**, p. 1.
[26] C. Benedicks et P. Sederholm, *Ark. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1936, 25 A, n° **22**, p. 1.
[27] C. Benedicks et P. Sederholm, *Ark. mat. astr. fys.*, Stockholm, 1938, 26 B, n° **13**, p. 1.
[28] J. L. Ch'en et W. Band, *Proc. Phys. Soc.* (*London*), 1936, **48**, p. 164.
[29] L. Nordheim, *Die Theorie d. thermoelektrischen Effekte, Legierungen, Benedickseffect* (*Actualités Sci. et indus.*, Paris, 1934, **131**); *Interpretation of the Benedicks Effect* (*Nature*, 1934, **133**, p. 100).
[30] F. Michaud, *Théorie énergétique des phénomènes thermoélectriques* (*Journ. de Chimie physique*, 1936, **33**, p. 161).

ÉTUDE ÉLECTRONIQUE DE LA SENSIBILISATION DU BROMURE D'ARGENT PAR LES CYANINES

Par J.-J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX.

Sommaire. — Les auteurs reprennent et complètent des expériences anciennes qu'ils avaient effectuées sur l'action des électrons sur le bromure d'argent. Ils montrent que la méthode de réflexion d'électrons sur des surfaces d'AgBr (obtenues par bromuration d'une plaque d'argent) permet de mettre en évidence, d'une façon particulièrement nette, la transformation de l'halosel en argent microcristallisé.

Étudiant ensuite la structure des couches de colorants sensibilisateurs (cyanines) déposés à la surface du bromure d'argent, ils montrent que ces colorants peuvent, suivant l'épaisseur de la couche déposée, se présenter sous une forme microcristalline confuse (anneaux de diffraction) ou sous une forme extraordinairement bien orientée et stratifiée, ressemblant à la structure des corps gras pressés ou fondus sur un support (J.-J. Trillat). C'est ce dernier aspect, correspondant à des couches d'adsorption, qui présente le plus d'intérêt au point de vue de la théorie de l'action des sensibilisateurs. La longueur de la molécule de cyanine peut être déduite de ces essais.

Toutes ces expériences donnent lieu à de brillants diagrammes électroniques, visibles sur un écran au sulfure de zinc.

1. Introduction. Action des électrons sur le bromure d'argent. — Nous nous sommes proposé de rechercher quels renseignements nouveaux la diffraction des électrons pouvait fournir sur l'adsorption par le bromure d'argent des sensibilisateurs photographiques tels que les cyanines, utilisées aujourd'hui dans le domaine de l'infrarouge.

Nous avons utilisé la méthode dite « de réflexion » et nous avons été conduits tout d'abord à reprendre, par cette méthode, l'étude de l'action d'un faisceau électronique sur le bromure d'argent.

Une première étude de cette action avait été tentée par nous, au moyen de l'analyse électronique, en utilisant la méthode dite de « transmission » [1] :

Un film très mince d'émulsion au gélatino-bromure d'argent était préparé; il était constitué par une mince pellicule de gélatine (épaisseur d'environ 100 mμ) parsemée de grains d'AgBr.

On pouvait facilement constater que ces grains étaient en général impropres à fournir le diagramme correspondant à AgBr, mais que, par contre, le diagramme d'Ag apparaissait rapidement sous l'influence des électrons qui décelaient ainsi eux-mêmes la réduction qu'ils avaient opérée.

Ce n'est que rarement que les grains de bromure donnaient un diagramme correspondant à AgBr; lorsque ce dernier diagramme apparaissait au cours de l'exploration électronique du film mince, *on n'observait pas l'apparition* d'Ag. Nous avions interprété ces faits en reliant la stabilité du cristal d'AgBr *à la plus ou moins grande perfection de sa structure réticulaire.*

En opérant par réflexion (tension d'accélération 40 kV) sur une quantité de bromure infiniment plus grande que celle qui se trouvait en suspension dans les films minces d'émulsion, on devait s'attendre (le faisceau rencontrant simultanément une grande quantité de cristaux) à ce que l'on ait à la fois apparition d'un diagramme d'Ag et persistance d'un faible diagramme d'AgBr.

Nous avons pu, en général, vérifier ce fait autant qu'il nous en a été possible en raison des difficultés que l'on éprouve à préparer une surface d'AgBr propice à une bonne diffraction par réflexion.

Le bromure en poudre (recouvrant une surface-support) ou comprimé en petites galettes ne donne que de faibles diagrammes d'AgBr effectivement persistants et une faible apparition d'Ag. Nous n'avons obtenu de cette manière aucun cliché susceptible d'être reproduit.

Au contraire, le bromure fondu à l'obscurité donne lieu d'abord à un faible diagramme d'AgBr puis à l'apparition rapide d'un diagramme électronique d'Ag visible sur l'écran fluorescent; nous aurons à revenir plus loin sur la préparation des surfaces de bromure fondu propres à la diffraction.

Nous avons examiné ensuite le cas d'une plaque d'argent bromurée par un rapide séjour dans l'eau de brome concentrée ou le brome pur; le résultat est, en général, analogue à celui du bromure en poudre, car l'on se trouve en présence d'une épaisse couche de bromure. Par contre, le résultat de l'action des électrons est particulièrement net dans le cas d'une surface parfaitement polie d'argent maintenue une ou deux secondes dans une atmosphère de vapeur de brome.

Il se forme alors une *très mince couche* d'AgBr, visible grâce aux couleurs d'interférence, et qui donne de très beaux diagrammes (*fig.* 1). Le résultat de l'action du faisceau électronique est alors la transformation *totale* de ce diagramme d'AgBr en diagramme d'Ag. Cette transformation s'opère en

une minute environ [1] et elle est d'autant plus rapide que le faisceau d'électrons est plus intense; elle peut être suivie sur l'écran fluorescent et photographiée à ses diverses phases (*fig.* 1, 2 et 3); elle peut être répétée à volonté en déplaçant légèrement la préparation et en faisant tomber le faisceau électronique explorateur sur une région vierge.

Ce résultat semble être, au premier abord, en contradiction avec les phénomènes que nous avions décrits dans notre étude antérieure (voir plus haut), où nous signalions qu'un diagramme de bromure bien apparent paraissait inchangé par l'action prolongée des électrons.

On ne peut cependant pas invoquer, pour lever cette contradiction, la différence des conditions matérielles de diffraction, car il est bien évident qu'une particule de bromure qui participe à la formation d'un diagramme reçoit nécessairement un bombardement électronique, et rien n'explique, pour l'instant, pourquoi, *dans certains cas seulement*, il y a réduction.

La difficulté résultant de cette apparente contradiction se trouve écartée par les remarques suivantes :

1° Lorsque le diagramme est formé d'anneaux complets et réguliers, c'est-à-dire lorsqu'il révèle une *structure microcristalline confuse*, il reste stable et ne se modifie pas.

2° Lorsque le diagramme est formé d'arcs de cercle, c'est-à-dire lorsqu'il révèle une *orientation des cristaux* autour d'une position moyenne (diagramme de fibres), il se modifie et se transforme rapidement en un diagramme d'argent pur. C'est précisément le cas ici (*fig.* 1).

2. **Étude des couches minces de cyanines sur une surface d'argent polie.** — Avant d'aborder la question de l'orientation des cyanines à la surface du bromure d'argent, nous avons examiné ce qu'il advenait d'une couche mince de ces substances disposée sur la surface d'une *plaque d'argent pur* parfaitement polie.

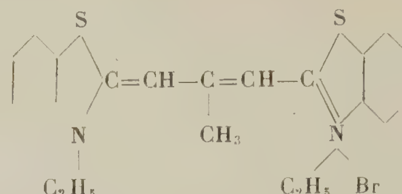
a. Cyanine dissoute dans l'eau. — Une plaquette d'argent ayant séjourné dans une solution aqueuse de cyanine pendant des temps variant de 1 h à 24 h ne présentait, après rinçage à l'eau distillée et séchage, aucune coloration [2]; il n'existe donc pas de notables quantités de matière déposée.

La surface de ces préparations ne donne lieu, à l'analyse électronique, qu'à une diffusion générale des électrons et aucun renseignement ne peut être ainsi déduit de leur examen.

[1] Tension 40 kV, intensité électronique 2 μA, collimateur 0,1 mm de diamètre.

[2] Certaines préparations ont été examinées, à titre de vérification, à la lumière naturelle, mais la plupart de nos expériences sur les cyanines ont été effectuées en lumière rouge.

Dans toutes ces expériences, ainsi que dans les suivantes, la cyanine utilisée était une bromodiéthylthiocarbocyanine, de formule développée :



b. Cyanine dissoute dans l'alcool éthylique. — Une goutte de la solution est déposée sur la plaquette d'argent et, par évaporation, abandonne à sa surface une mince couche de matière colorante décelable par une légère couleur rosée.

Il est intéressant de constater que ces préparations fournissent toujours un brillant diagramme d'AgBr analogue à ceux que l'on observe initialement sur l'argent bromuré dans la vapeur de brome (ou l'eau de brome diluée); ce diagramme d'AgBr se transforme totalement et rapidement en diagramme d'Ag.

L'action de l'ion Br, détaché de la molécule de cyanine, semble du reste être favorisée par l'évaporation à l'air libre, car une plaquette d'argent séjournant pendant 1 h dans une solution alcoolique de cyanine ne paraît pas altérée.

3. **Orientation des cyanines sur le bromure d'argent.** — Nous avons cherché enfin à réaliser des préparations de bromure d'argent recouvertes de cyanine, qui soient aptes à montrer, par l'analyse électronique, à la fois les diagrammes d'AgBr et de cyanine et éventuellement la transformation de l'AgBr en argent.

Nous avons utilisé, dans ce but, des préparations exécutées spécialement pour nous par M. Jelley (Laboratoires de Recherches de la Société Kodak, à Harrow); elles consistent en une plaque métallique servant de support sur laquelle une couche de bromure fondu a été régulièrement étalée (préparation effectuée en lumière rouge ainsi que l'opération qui va être décrite). Pour rendre cette surface de bromure apte à bien diffracter, il suffit de presser la préparation, au moyen d'un étau, contre la paroi lisse et plane d'un bloc de verre bien propre.

Sur des surfaces d'AgBr ainsi préparées, nous avons effectué les essais suivants :

a. Cyanines en solution dans l'eau. — Après plusieurs heures de séjour dans la solution, les plaquettes de bromure présentent une coloration rose irrégulière. Il y a donc nettement adsorption locale du colorant; cependant, l'analyse électronique de ces préparations ne révèle rien d'autre qu'une apparition d'un diagramme d'Ag de netteté moyenne.

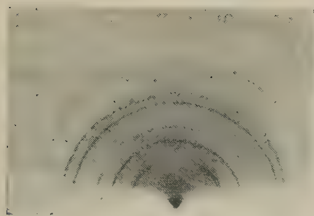


Fig. 1. — Ag-Br; point au début de l'exposition (40 kV.).

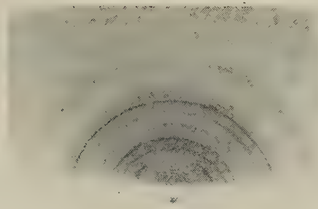


Fig. 2. — Même point après 1 min. d'exposition (Ag-Br + Ag).

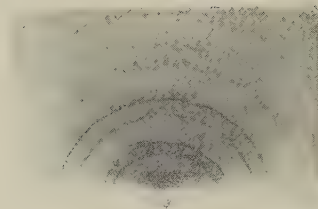


Fig. 3. — Même point après 2 min. d'exposition (Ag seul).



Fig. 4. — Couche mince de cyanine sur Ag-Br. Structure confuse (37 kV.).

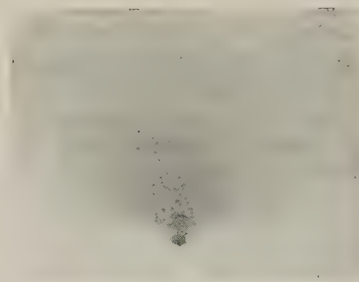


Fig. 5. — Couche très mince de cyanine sur Ag-Br. Structure orientée (35 kV.).

J.-J. Trillat et R. Mérigoux.

b. Cyanines en solution alcoolique. — Par évaporation et dépôt d'une mince couche de colorant, nous avons pu obtenir ainsi *deux sortes* de diagrammes, selon que la couche déposée était épaisse ou mince.

La figure 4 représente un diagramme de cyanine en couche relativement épaisse (de l'ordre de 1 μ) : la formation d'anneaux correspond à une structure confuse, à laquelle on pouvait s'attendre du fait de l'épaisseur de la couche de colorant.

La figure 5 représente un diagramme de la même cyanine en couche extrêmement mince (la couleur rose étant à peine visible sur la surface du bromure). Il correspond à une orientation privilégiée et *très intense* des molécules du colorant, groupées de manière à former des plans réticulaires parallèles à la surface du bromure.

L'aspect du cliché 5 rappelle tout à fait celui des diagrammes de rayons X obtenus par la méthode de la « goutte tangente » imaginée par l'un de nous [2]; en effet, il n'y apparaît que les différents ordres d'une même équidistance fondamentale. L'on distingue, en outre, deux faibles halos circulaires de diamètre plus grand.

En se rapportant aux travaux antérieurs de J.-J. Trillat [2], on est amené à conclure que l'on se trouve, dans ce cas, devant une structure stratifiée (analogue à celle décrite par cet auteur pour l'oléate de plomb). La périodicité de 9,6 Å correspond, soit à la longueur de la molécule, soit à sa moitié; l'étude du cliché 4 permet cependant de supposer qu'il s'agit plutôt du deuxième cas.

En effet, le diagramme 4 est celui d'une substance microcristalline dont les cristaux sont déposés au hasard. Par conséquent, un grand nombre d'anneaux y figurent, qui n'apparaissent pas dans la même substance orientée; les équidistances principales sont de 3,7 Å (deux ordres correspondant aux deux anneaux les plus intenses) et de 18,5 Å (anneaux de petit diamètre régulièrement espacés). L'équidistance fondamentale précédente de 9,6 Å ne se retrouve donc pas dans cet état correspondant à une couche épaisse de cyanine; cependant, il s'agit bien toujours de la même substance, la seule différence consistant dans la plus ou moins grande épaisseur de la couche de cyanine.

On est donc conduit à penser, ou bien que la cyanine présente à l'état simplement adsorbé une structure différente de celle qu'elle montre à l'état cristallin — en ce sens qu'à l'état orienté ses molécules sont décalées d'une demi-longueur — ou bien qu'à concentration élevée (cas des couches épaisses) l'état d'agrégation bien connu modifie le diagramme. Il est à remarquer cependant que la période de 18,5 Å (cliché 4) de la cyanine en couche épaisse est sensiblement le double de la période de 9,6 Å de la cyanine orientée en couche mince; la précision des mesures effectuées sur les diagrammes pour des distances aussi faibles ne permet pas, toutefois, d'en donner une certitude absolue.

Il serait évidemment du plus grand intérêt de trancher entre ces deux hypothèses, ce que l'on pourrait faire en prenant des diagrammes électroniques des types 4 et 5 avec des cyanines de longueur de chaîne méthylénique progressivement croissante. Malheureusement, ces recherches se sont trouvées interrompues en septembre 1939 et nous ne pouvons donc ici qu'apporter des conclusions provisoires que nous nous proposons de vérifier dès que les circonstances le permettront,

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J.-J. TRILLAT et R. MÉRIGOUX, *Journ. de Physique*, 1936, 7, p. 497. — *Voir* aussi J.-J. TRILLAT et H. MOTZ, *Journ. de Physique*, février 1936, p. 89.
[2] J.-J. TRILLAT, *Journ. de Physique*, janvier 1929, p. 32.

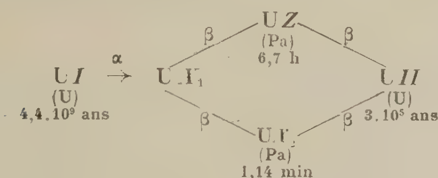
RECHERCHES SUR L'URANIUM X

Par M. M. BACHELET,
Assistant à l'Institut du Radium.

Sommaire. — Dans une solution concentrée de nitrate d'uranium, on peut entraîner l'uranium X en y faisant précipiter de l'hydroxyde ferrique au pH 2,8. Pour séparer les sels de fer de l'U X, on traite par un mélange de carbonate et de sulfure alcalin ce qui fait passer l'U X en solution.

Pour pouvoir doser l'U X, des mesures du rayonnement β ont été faites pour des quantités de matière variant de 2 g à 0,100. Le coefficient de correction varie alors de 1 à 4. L'activité mesurée varie peu avec la nature du support de l'U X; les effets de diffusion compensent les effets d'absorption du rayonnement.

Procédés chimiques d'extraction et dosage par la mesure du rayonnement. — 1. Avant-propos. — L'U X a longtemps été considéré comme un corps simple, isotope du Th. Actuellement on admet la filiation suivante :



Pratiquement, on peut négliger la formation d'U Z qui ne correspond qu'à 0,3 pour 100 de la formation de l'U X_2. Le rayonnement β de l'U X_1, étant beaucoup moins pénétrant que celui de l'U X_2, c'est principalement l'U X_2 qui interviendra, dans les mesures, mais vu sa petite période, ce corps sera toujours en équilibre avec l'U X_1. Ainsi le terme d'U X désignera, au point de vue chimique, l'U X_1 isotope du Th et, au point de vue rayonnement, l'U X_2.

2. **Procédés d'extraction.** — Le composé d'urane le plus usuel est le nitrate d'urane qui, par sa grande solubilité dans l'eau, se prête bien à des traitements chimiques.

J'ai eu à traiter des quantités importantes de nitrate d'urane (200 kg) et j'ai essayé successivement les méthodes précédemment connues. Les méthodes de cristallisation fractionnée de nitrate d'urane et de traitement au carbonate d'ammoniaque sont trop longues et trop pénibles. La méthode de dissolution du nitrate d'urane dans l'éther est à conseiller lorsqu'on ne traite que quelques kilogs.

Sur les conseils de M. Debierne, Directeur de l'Institut du Radium, j'ai étudié l'entraînement de l'U X dans du nitrate d'urane par un précipité d'hydroxyde ferrique provoqué par addition ménagée d'alcali.

J'ai fait mes essais sur 250 cm³ d'une solution contenant au litre : 200 g de nitrate d'urane et 2 g de nitrate ferrique. La soude ajoutée est exprimée en centimètres cubes de soude normale. Les mesures de pH ont été faites par l'électrode de verre.

Soude.	pH.	Composition de U_3O_8.		Rendement.
		Fe_2O_3.	U_3O_8.	
		g	g	
0......	1,6	0	0	0
10......	2,3	0,034	0	18
20......	2,6	0,098	0	65
30......	2,8	0,145	0	90
40......	2,85	0,198	0,057	90
50......	2,95	0,198	0,486	92
60......	3,05	0,198	1,852	91

On constate, d'après les résultats ci-dessus, que l'urane précipite au pH 2,85. Or, en solution diluée, les sels d'urane précipitent au pH 4,2 ; cet écart est dû à la forte concentration en sel d'urane.

Pour les sels ferriques, le pH de début de précipitation est 2 comme pour les solutions diluées.

Les sels de Th précipitent au pH 3,5 en solution diluée. Le fait que l'U X est entraîné dès le pH 2,8 peut se justifier, car il s'agit alors d'un phénomène d'adsorption sur de l'hydroxyde ferrique et qu'à la surface d'un précipité les conditions sont tout à fait différentes que dans une solution diluée.

J'ai essayé l'entraînement de l'U X par des précipités d'alumine. L'hydroxyde Al précipite au pH 4,1, il devrait pouvoir servir d'entraîneur de l'U X. C'est, en effet, ce que l'on constate dans une solution diluée qui contient autant d'urane que

d'alumine. Mais si l'on opère en solution concentrée de nitrate d'urane, l'urane précipite d'abord, exempt d'Al et très peu actif. J'ai également essayé d'entraîner l'U *X* par les précipités d'urane. En solution diluée (20 g de nitrate d'U au litre) l'expérience montre que les précipités d'U entraînent l'U *X*, mais pour une précipitation d'U importante 25 pour 100, on n'obtient qu'un rendement médiocre 35 pour 100.

En solution concentrée de nitrate d'U (200 g au litre), les résultats sont encore plus mauvais et le précipité d'U obtenu contient moins d'U *X* qu'à l'état initial.

J'ai cherché à favoriser l'entraînement de l'U *X* en opérant en présence de sels donnant avec le Th des composés insolubles. Les fluorures et les oxalates ne donnent pas de résultats intéressants, mais, par contre, un précipité de phosphate d'urane représentant 1,7 pour 100 d'U entraîne 87 pour 100 d'U *X*.

J'ai effectué de nombreux entraînements d'U *X* par l'hydroxyde ferrique et, dans la plupart des cas, le précipité d'hydroxyde ferrique était mélangé à des précipités d'urane. La séparation classique consiste à traiter le mélange des sels d'U et de Fe par un excès de carbonates alcalins — par exemple carbonate d'ammoniaque. Le carbonate de fer précipite alors que l'urane passe en solution sous forme de carbonate double d'U et d'Am. Les sels de Th donnent également des carbonates doubles solubles. L'expérience montre que, dans cette opération, l'U *X* reste fixé en grande partie sur le précipité ferrique. L'étude de cette réaction nous a montré qu'il s'agissait d'un phénomène d'adsorption.

D'autres corps comme le carbonate de lanthane possèdent également la propriété de retenir l'U *X*, mais, par contre, les précipités de sulfure de fer n'ont pas cette action. Ainsi, pour effectuer la séparation Fe U, je traite par un mélange de carbonate et de sulfures alcalins. Le fer précipite sous forme de sulfure, l'U *X* et l'urane restent en solution et après avoir décomposé les carbonates par l'acide nitrique, on peut recommencer par addition de sel ferrique le même cycle d'opérations. La méthode d'extraction de l'U *X* par entraînement dans un précipité d'hydroxyde ferrique et élimination des sels ferriques par précipitation de sulfures de fer dans une solution de carbonates alcalins me paraît préférable aux autres méthodes pour le traitement de quantités dépassant 1 kg de nitrate d'urane.

3. **Dosage par la mesure du rayonnement.** — Le but de ce travail a été de déterminer les rendements des extractions ou des essais exposés précédemment.

M. Savel avait déterminé, avec un électromètre Compton très sensible, l'activité β de 2 g d'U_3O_8 contenus dans un disque de 2 cm de diamètre disposé à 5 cm d'une chambre d'ionisation aux dimensions indiquées sur la figure 1 et fermée par une feuille d'Al de 1/10e de millimètre. Ce type de chambre est couramment utilisé au laboratoire sous le nom de chambre P. Le résultat trouvé est de 0,000424 U.E.S. En partant d'une quantité connue de sel d'U on peut calculer le maximum d'activité à extraire et comparer avec l'activité du produit extrait sous la condition de mesurer le produit dans les mêmes conditions, c'est-à-dire avec 2 g de U_3O_8. Cette condition était impossible à satisfaire, car nos essais tendaient à concentrer l'U *X* sur un support de quelques décigrammes de Fe_2O_3, nous avons dû faire l'étalonnage de nos mesures.

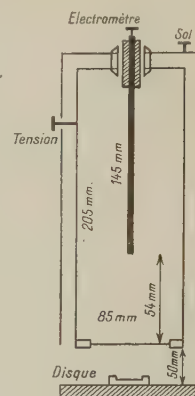


Fig. 1.

En admettant la théorie de l'absorption exponentielle du rayonnemment β par la matière, on peut établir, par un calcul très simple, la variation de l'activité en fonction de la masse de matière mesurée

$$I_m = \frac{kS}{\frac{\mu}{\rho}}\left[1 - e^{-\frac{\mu}{\rho}\frac{m}{S}}\right].$$

Pour comparer une mesure d'activité de *m* g avec la mesure de 2 g de la même matière, nous divisons le résultat par un coefficient *C* défini par l'équation

$$C = \frac{2}{m}\,\frac{1 - e^{-\frac{\mu}{\rho}\frac{m}{S}}}{1 - e^{-\frac{\mu}{\rho}\frac{2}{S}}},$$

K facteur proportionnel au nombre d'atome d'U *X* par gramme de matière, *S* surface du disque, $\frac{\mu}{\rho}$ coefficient d'absorption du rayonnement par le support, ρ densité. Le coefficient *C* peut être calculé si l'on connaît $\frac{\mu}{\rho}$. M. Fournier (¹) a fait, sur ce sujet, de nombreuses déterminations et a déduit des résultats expérimentaux obtenus des formules permettant de calculer $\frac{\mu}{\rho}$ pour des corps simples, des corps composés et des mélanges.

Toutefois, comme l'auteur l'a indiqué, il existe des anomalies et nous avons tenu à déterminer expérimentalement $\frac{\mu}{\rho}$ pour U_3O_8 et pour Fe_2O_3 en intercalant, entre une source d'U *X* et la chambre P, une cuvette à fond mince d'aluminium contenant des quantités connues de U_3O_8 ou de Fe_2O_3. Pour U_3O_8, nous avons trouvé 10,25 en très bon accord avec 10,34 valeur calculée. Pour Fe_2O_3,

(¹) M. Fournier, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, 1927.

il y a un léger désaccord, 7,5 au lieu de 7,05. A l'aide des valeurs expérimentales de $\frac{\mu}{\rho}$, nous avons calculé les courbes de C pour U_3O_8 et Fe_2O_3 et en mesurant

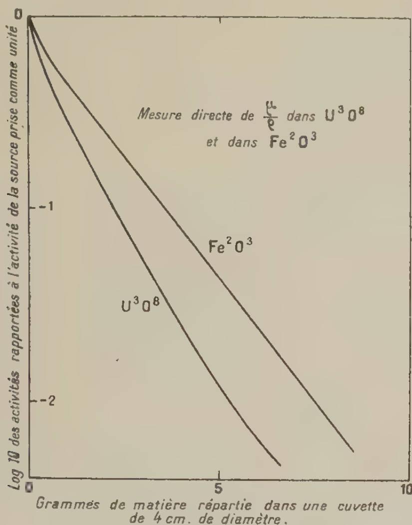


Fig. 2.

des poids variables de la même substance active, nous avons tracé les courbes expérimentales (*fig.* 3).

On peut constater que la courbe expérimentale se confond pratiquement avec la courbe calculée pour 1 à 2 g de matière, ensuite les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs calculées. C atteint la valeur 4 pour la dernière détermination expérimentale et la valeur calculée est alors de 5. On peut déduire de ces résultats l'approximation que l'on peut obtenir par l'emploi des courbes calculées de C.

D'autre part, il était nécessaire de savoir la variation de l'activité lorsqu'une même quantité d'U X était fixée sur support d'U_3O_8 ou sur un autre support.

En appliquant les valeurs expérimentales de $\frac{\mu}{\rho}$ aux mesures de deux préparations : 2 g de Fe_2O_3 et 2 g de U_3O_8 contenant chacune la même quantité d'U X, on trouve, pour Fe_2O_3, $I = 0{,}416$ k et pour U_3O_8, $I = 0{,}310$ k. Ainsi, les activités de ces deux préparations devraient être dans le rapport $\frac{0{,}416}{0{,}310}$, soit 1,3 à 1.

J'ai voulu vérifier expérimentalement ce rapport. Pour cela, j'ai entraîné de l'U X par un précipité d'hydroxyde ferrique transformé par calcination en Fe_2O_3. Après mesure, j'ai mis Fe_2O_3 en solution, ajouté un sel d'urane et, par un traitement du mélange : carbonate + sulfure d'Am, les sels de fer précipitent inactifs. On laisse ainsi l'U X avec les sels d'U que l'on précipite et transforme en U_3O_8. On constate que la préparation d'U_3O_8 a la même activité que la préparation primitive de Fe_2O_3. Ainsi, sur ce point, la théorie ne se trouve pas confirmée par l'expérience.

Cette contradiction peut être expliquée par l'effet de diffusion du rayonnement β sur le support. Mlle Pompéi a mis ce fait en évidence de façon très nette. Une source de RaE déposée en couche mince sur une lame de cellophane est placée devant une chambre P. Si l'on dispose immédiatement en dessous de la lame une plaque métallique, on constate une notable augmentation de l'activité. Cette augmentation est d'autant plus forte que le métal employé est plus dense. C'est ainsi que les activités produites par une source de RaE sur support de Pb et sur support d'Ag sont dans le rapport 1,3. Or, les coefficients de l'Ag et du Pb pour le rayonnement β de l'U X, sont respectivement de 7,5 et 10,5, donc très voisins de ceux de Fe_2O_3 et de U_3O_8. On peut donc admettre que l'effet de diffusion sur U_3O_8 augmente le rayonnement par rapport à Fe_2O_3 dans un rapport voisin de 1,3, ce qui compense justement l'absorption du rayonnement plus grande dans U_3O_8 que dans Fe_2O_3. Mlle Pompéi a également montré que le rayonnement ainsi diffusé avait le même coefficient d'absorption que le rayonnement incident et qu'il suffisait d'une épaisseur très petite de matière (0,5 mm) pour produire l'effet maximum.

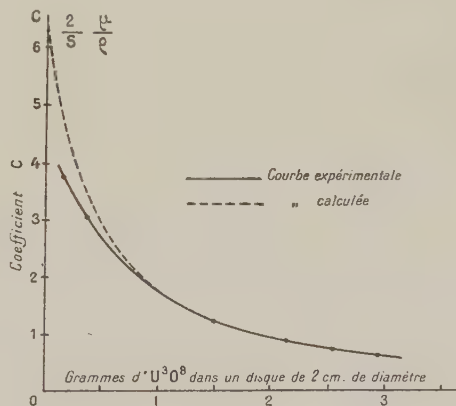


Fig. 3.

Il s'ensuit que la théorie de l'absorption dans un support n'est modifiée que par l'introduction d'un coefficient qui variera seulement suivant la densité du support. La variation de l'activité en fonction de la masse mesurée peut être représentée par la formule

$$I = \frac{ks}{\frac{\mu}{\rho}} \left[1 - e^{-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\left(\frac{m}{s}\right)}\right] \varphi,$$

φ étant un coefficient empirique employé pour tenir

compte de l'effet de diffusion du rayonnement β par le support.

Pour comparer des activités d'U *X* fixé sur deux matières différentes, il sera nécessaire de connaître $\frac{\mu}{\rho}$ et φ. Nous venons de voir que $\frac{\mu}{\rho}$ pouvait être calculé ou mesuré. Par contre, l'effet de diffusion d'un rayonnement β par un support a été beaucoup moins étudié. Lorsqu'il n'existe pas de réactions chimiques appropriées pour faire passer l'U *X* sur la substance à étudier, on peut, néanmoins, juger de l'influence du facteur φ et établir la correction nécessaire en préparant des mélanges U_3O_8, U *X* et de substances inactives de composition variable. On mesure 2 g de chaque mélange et l'on trace la courbe de l'activité mesurée rapportée à l'activité de l'U *X* mis dans le mélange en fonction de la composition du mélange. Par extrapolation, on peut ainsi déterminer l'activité de l'U *X* fixé sur la substance à étudier.

Nous avons expérimenté la méthode des mélanges pour quelques substances et nous sommes arrivé aux concordances suivantes :

1° De 1,5 à 2 g, quelles que soient les proportions des mélanges, l'activité mesurée reste la même que l'activité de l'U *X* mis dans le mélange et réparti dans le même poids de U_3O_8. Les écarts entre les effets d'absorption sont compensés par les écarts entre les effets de diffusion.

2° Au-dessous de 1,5 g, les substances les plus lourdes donnent une activité supérieure par rapport aux substances plus légères : l'effet de diffusion augmente d'importance et les substances denses qui donnent un plus grand effet de diffusion que les substances légères sont alors favorisées.

Nos recherches nous ont conduit à faire des mesures d'U *X* sur des précipités d'U contenant moins d'U *X* qu'à l'équilibre. Si le produit est disposé dans un disque de 2 cm de diamètre, l'activité à mesurer est alors beaucoup trop faible pour la sensibilité de l'électromètre à quadrants. Nous avons alors utilisé des disques de 7 cm de diamètre contenant 2 g de U_3O_8 et placés à 2 cm de la chambre P. Dans ces conditions, l'activité de 2 g d'U_3O_8 contenant de l'U *X* à l'équilibre est de 0,00266 U.E.S. Des activités de cet ordre peuvent être mesurées avec une précision suffisante à l'électromètre à quadrants.

Manuscrit reçu le 31 juillet 1941.

SUR UNE MÉTHODE DE PHOTOMÉTRIE EN ULTRAVIOLET

Par P. SOLEILLET et J. MARTELLY.

Sommaire. — La méthode consiste à comparer, par un microphotomètre, des plages uniformes d'une plaque photographique à une autre plage exposée en même temps sur laquelle l'éclairement décroît régulièrement suivant une certaine direction avec une loi de variation connue. Ce « dégradé » est obtenu par l'interposition d'écrans de forme convenable sur le trajet des rayons.

On a mesuré par cette méthode, pour en faire l'essai, le rapport des éclairements de deux images obtenues en dédoublant un faisceau de lumière polarisée par un cube de Wollaston.

Cette étude a montré que, dans le calcul de ce rapport par la loi de Malus, il fallait tenir compte de la différence des pouvoirs de transmission du cube de Wollaston pour les deux vibrations privilégiées qui le traversent. L'écart atteint 10 pour 100 pour la raie **2139**. Il est dû vraisemblablement à l'incidence oblique sur la lame de glycérine qui sépare les deux prismes constituant le Wollaston.

Principe de la méthode. — Soient deux plages d'une plaque photographique qui ont été noircies, chacune, uniformément, par des éclairements différents. Pour connaître le rapport des deux éclairements, on compare ces deux plages à une troisième, noircie d'une façon dégradée, ayant reçu, en chacune de ses portions, un éclairement différent, dont la loi de variation est connue.

Dans la réalisation, cette troisième plage est l'image d'une fente assez large, image formée dans un spectrographe par la radiation monochromatique

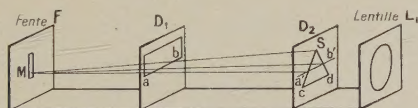


Fig. 1. — Schéma du collimateur.

qui impressionne, en même temps, les deux plages à comparer. La fente est éclairée par une source large de brillance uniforme et la non-uniformité de l'éclairement de son image est obtenue par deux diaphragmes D_1, D_2, interposés dans le collimateur, comme l'indique la figure 1 : le diaphragme D_1 est limité par un bord rectiligne ab normal à la fente. Le diaphragme D_2 est percé d'un orifice triangulaire Scd. La lentille collimatrice reçoit d'un élément de surface M de la fente un flux lumineux défini par le triangle $Sa'b'$, $a'b'$ étant la projection de ab sur D_2 (le calcul montre que les phénomènes de diffraction sont ici absolument négligeables). Ce flux lumineux qui n'est plus limité ensuite par aucun autre diaphragme, converge sur l'image de M. Il varie comme le carré de la hauteur du triangle $Sa'b'$, celle-ci variant linéairement en fonction de l'abscisse de M sur la fente.

On voit que l'éclairement en un point de l'image varie proportionnellement au carré de la distance de ce point à un point origine Z, que nous appellerons le zéro (image du point de la fente pour lequel le trièdre $MSa'b'$ est réduit à une droite).

Un fil fin, tendu au travers de la fente, détermine, sur l'image photographique, un repère par rapport auquel la position du zéro peut être facilement déduite de mesures géométriques.

Réalisation et vérification. — Le spectrographe utilisé comporte un prisme à eau entre faces de

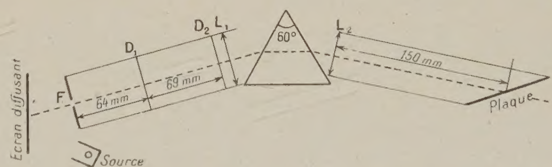


Fig. 2. — Schéma (en projection) du spectrographe.

silice fondue et des lentilles en quartz. Son schéma en projection est représenté sur la figure 2. La partie utile de la fente mesure 9,9 mm, le fil servant de repère s'y trouve à peu près au milieu; le grandissement de l'appareil est voisin de 1. Les orifices des diaphragmes D_1 et D_2 sont limités par des lames de clinquant. La fente est éclairée par un écran diffusant qui, lui-même, reçoit la lumière d'une source primaire.

L'essai de la méthode a été fait avec la raie 2537 *du mercure et la raie* 2139 *du zinc.* Il consiste à confronter les résultats qu'elle fournit pour la mesure du rapport de deux éclairements avec les valeurs de ce même rapport calculées par la loi de Malus.

A cet effet, les deux plages uniformes sont obtenues par le moyen suivant :

Un monochromateur, à prisme de quartz, d'axe parallèle à l'arête, associé à un cube de Wollaston, donne, sur une plaque photographique, l'image d'un orifice circulaire pour la radiation étudiée, polarisée rectilignement. Cette image est dédoublée par l'interposition d'un deuxième cube de Wollaston qui peut pivoter autour de l'axe optique de l'appareil.

Soit φ l'angle de la section principale des prismes de ce deuxième Wollaston avec la direction de la vibration qui entre dans ce Wollaston. Dans une théorie élémentaire les éclairements des deux images doivent être dans le rapport $\tan^2 \varphi$.

Les prismes de cet appareil sont en quartz. Ceux du Wollaston sont assemblés avec de la glycérine. Les lentilles sont en silice fondue. Le monochromateur est éclairé de la même façon que le spectrographe, par un écran diffusant la lumière d'une source unique (en fait un arc dans le vide).

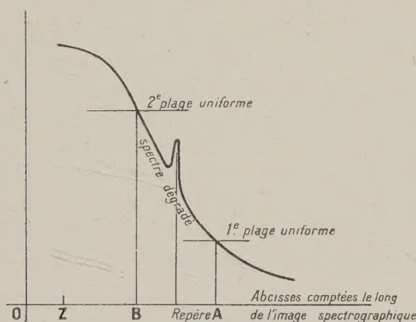


Fig. 3.

Les deux plaques sont exposées et développées en même temps. Lorsque cela est nécessaire (radiation 2139 Å du zinc), elles sont préalablement sensibilisées par une solution alcoolique de salicylate de sodium; des précautions sont prises pour que la couche ainsi déposée ait la même épaisseur dans les régions utilisées des deux plaques.

La comparaison des noircissements se fait au microphotomètre. On détermine ainsi graphiquement les positions sur l'image spectrographique des points A et B qui ont même densité photométrique que les deux images données par le Wollaston (*fig.* 3).

On cherche à comparer le carré du rapport $\frac{ZA}{ZB}$ de leur distance au zéro, qui doit être le rapport des éclairements de la plaque aux points A et B avec la quantité $\tan^2 \varphi$ qui doit être le rapport des éclairements des deux plages uniformes fournies par les Wollastons.

En fait, plusieurs *causes d'erreurs systématiques* ont été découvertes et éliminées avant que les résultats soient conformes aux prévisions.

La plupart ont trait à la difficulté de réaliser la condition essentielle de l'appareil : l'intensité de rayonnement émis par une surface élémentaire de la fente, ou convergeant vers son image sur la plaque, doit être identique pour toutes ces surfaces et pour toutes les directions, de telle sorte que les variations de flux soient dues uniquement à la limitation géométrique des angles solides des faisceaux.

Or, *l'écran diffusant* et les milieux réfringents peuvent modifier, d'une façon irrégulière, cette intensité de rayonnement. Les surfaces diffusantes utilisées sont en papier. L'expérience a montré que l'on pouvait considérer leur brillant comme uniforme à condition d'éloigner suffisamment l'écran de la fente (20 cm environ), sans quoi, le grain du papier est responsable, bien plus que le grain de la plaque, de fluctuations dans la courbe photométrique.

En outre, on doit chercher à se rapprocher autant que possible de conditions telles que les rayons, reçus de la source primaire ou diffusés vers la fente, soient peu éloignés d'une direction normale à l'écran. Car, si les rayons sont obliques, il y a une polarisation partielle de la lumière. L'écran étant polariseur, le prisme joue le rôle d'analyseur en raison de la réfraction oblique. Nous avons pris des images photographiques du système optique du spectrographe en filtrant les rayons à travers une petite surface de l'image de la fente pour la raie étudiée. Avec un écran recevant et diffusant la lumière sous des angles de 45°, on peut voir nettement des franges d'interférences dues aux cristaux mâclés qui constituent la lentille de quartz du collimateur. Cet inconvénient disparaît lorsque l'incidence et la diffusion sont à peu près normales.

Ces mêmes photographies ont expliqué les résultats systématiquement erronés, que nous avons obtenus dans nos premières expériences sur la raie 2139. En effet, l'eau du prisme s'est montrée absorbante pour cette radiation, probablement à cause des traces d'ions métalliques qui ont pu provenir de la surface de laiton à son contact. Après que ces surfaces furent paraffinées, la transparence du prisme a été parfaite.

Enfin, surtout, on doit introduire à la théorie élémentaire du Wollaston, admise plus haut, un terme correctif qui devient notable pour les courtes longueurs d'onde.

L'expérience montre que le Wollaston n'a pas le même pouvoir de transmission pour les deux vibrations qu'il sépare.

C'est un fait qui peut être constaté indépendamment de la méthode photométrique précédemment décrite. Pour un angle $\varphi = 45°$, on n'observe pas l'égalité des noircissements des plages comme le voudrait la théorie si les deux vibrations étaient également transmises. Ce phénomène semble devoir s'expliquer par le fait que les rayons traversent très obliquement la lame de glycérine qui sépare pour les coller les deux prismes constituant le deuxième

Wollaston et qu'il s'ensuit une dissymétrie dans la propagation des deux vibrations, l'une dans le plan d'incidence, l'autre perpendiculaire à ce plan.

Cette explication prévoit un rapport des pouvoirs de transmission ρ indépendant de l'angle φ. On devra donc vérifier que $\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2$ est égal non à $\tan^2\varphi$ mais à $\rho\tan^2\varphi$, ρ pouvant dépendre de λ et même de l'épaisseur de la lame de glycérine, mais non de φ. C'est bien ce que vérifient les résultats expérimentaux.

Résultats. — On trouvera, dans le Tableau I, les résultats des mesures effectuées sur la raie 2139 avec des plaques sensibilisées au salicylate et dans le Tableau II ceux sur la raie 2537 avec des plaques non sensibilisées. Pour chaque couple de plaques étudié, on trouvera la valeur de l'angle φ, celle de $\tan^2\varphi$, puis celle de la quantité $\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2$ qui doit fournir, si la méthode est correcte, le rapport des éclairements des deux plages données par le monochromateur et les Wollastons. S'il n'y avait pas d'écarts accidentels, le logarithme Δl de la quantité $\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2/\tan^2\varphi$ que l'on trouve dans la colonne suivante, donnerait la valeur du logarithme de ρ, rapport des transmissions des deux vibrations à travers le deuxième Wollaston. Ces écarts sont tels que Δl est loin d'avoir une valeur constante. Mais, pour chacun des tableaux, on voit que la moyenne de Δl n'est pas nulle. Elle est différente pour les deux radiations étudiées. En ne conservant que les mesures pour des angles qui ne sortent pas des limites 40 et 50°, et en donnant le même poids à chaque mesure, ou bien en leur adjoignant les autres mesures avec des poids inférieurs, on arrive au même résultat que nous adopterons :

pour la raie 2139, $\log\rho = 0{,}050$, $\rho = 1{,}122$;
» 2537, $\log\rho = 0{,}009$, $\rho = 1{,}021$.

La dernière colonne fournit $\frac{\Delta l - \log\rho}{M}$, M étant le module des logarithmes népériens. C'est le logarithme népérien du rapport $\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2/\rho\tan^2\varphi$, qui est sensiblement égal, quand sa valeur est faible, à l'erreur relative commise dans la mesure des éclairements.

La figure 4 donne, pour la raie 2139, en fonction de l'angle φ, la valeur de Δl (échelle à gauche). La valeur choisie pour $\log\rho$ étant représentée par un trait horizontal, on voit bien la répartition des points de part et d'autre de cette droite. L'échelle de droite, avec son zéro sur cette droite, permet d'évaluer $\frac{\Delta l - \log\rho}{M}$ et, par suite, la précision que l'on peut attendre des mesures effectuées par la méthode.

Tableau I.

Raie 2139, $\log\rho = 0{,}050$, $\rho = 1{,}122$.				
φ.	$\mathrm{tg}^2\varphi$.	$\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2$.	Δl.	$\frac{\Delta l - \log\rho}{M}$.
21	1/6,77	1/5,49	0,099	0,113
30	1/3	1/3,08	0,089	0,090
35	1/2,04	1/1,64	0,094	0,101
–	–	1/1,94	0,017	—0,076
40	1/1,42	1/1,26	0,050	0
–	–	1/1,31	0,032	—0,041
–	–	1/1,31	0,032	—0,041
45	1	1,12	0,049	—0,002
–	–	1,10	0,041	—0,021
50	1,42	1,57	0,044	—0,014
–	–	1,67	0,071	0,048
–	–	1,66	0,068	0,041
55	2,04	2,25	0,043	0,016
–	–	2,35	0,062	0,027
–	–	2,30	0,053	0,030
64	4,20	4,15	—0,005	—0,126

Tableau II.

Raie 2537, $\log\rho = 0{,}008$, $\rho = 1{,}021$.				
φ.	$\mathrm{tg}^2\varphi$.	$\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2$.	Δl.	$\frac{\Delta l - \log\rho}{M}$.
35	1/2,04	1/1,95	0,019	0,025
40	1/1,42	1/1,43	—0,003	—0,025
–	–	1/1,38	0,013	0,011
45	1	1,02	0,009	0,002
50	1,42	1,47	0,015	0,016
–	–	1,42	0	—0,018
–	–	1,44	0,006	0,004
–	–	1,45	0,009	0,002
–	–	1,475	0,017	0,021
55	2,04	2,095	0,012	0,009
60	3	2,97	—0,004	—0,028
–	–	3,04	0,006	—0,004
64	4,20	4,21	0,001	0,016
–	–	4,21	0,001	0,016
–	–	4,26	0,007	0,007
–	–	4,06	—0,014	—0,050
–	–	4,29	0,009	0,002
–	–	4,25	0,005	0,007
–	–	4,55	0,035	0,062
69	6,77	6,56	—0,014	—0,050
–	–	7,41	0,039	0,071

On voit que les écarts accidentels sont assez faibles, quelques pour cent, au voisinage de l'égalité des plages. Ils sont beaucoup plus grands en dehors

de cette région. Cela provient sans doute du fait que, quand les plages sont de noircissements très différents, l'une des plages est très peu différente du fond de la plaque. On voit, d'autre part, que les écarts sont plus importants pour la raie 2139 que pour la raie 2537. Cela paraît être dû aux irrégularités introduites par la sensibilisation des plaques avec le salycilate de sodium.

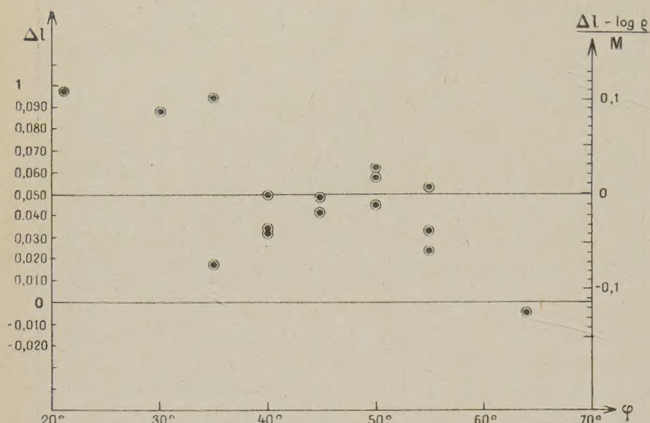


Fig. 4.

Tout récemment, en vue de l'application de cette méthode photométrique à la raie 2288 du cadmium, des mesures analogues ont été faites avec cette radiation. On a utilisé les plaques dont on a disposé à ce moment, des plaques Lumière étiquette bleue, émulsion spéciale pour pays chauds, alors que les premières mesures avaient été faites avec des plaques Jougla étiquette mauve. Ces plaques ont été sensibilisées au salicylate. Pour se trouver dans des conditions analogues à celles qui seront utilisées plus tard, les poses ont été courtes, de sorte que l'on s'est trouvé toujours dans des conditions de sous-exposition. C'est ce qu'a permis de vérifier l'emploi de coordonnées logarithmiques pour la représentation du noircissement de la plage dégradée. La courbe n'est pas une droite, puisqu'on ne se trouve pas dans la région d'exposition normale, mais sa faible courbure rend plus facile l'interpolation des pointés photométriques et la correction des fluctuations de ces pointés.

Tableau III.

Raie 2288, $\log \rho = -0{,}016$, $\rho = 1/1{,}038$.

φ.	$\mathrm{tg}^2\varphi$.	$\left(\frac{ZA}{ZB}\right)^2$.	Δl.	$\frac{\Delta l - \log \rho}{M}$.
20	1/7,53	1/7,16	0,022	0,087
25	1/4,59	1/5,01	—0,038	—0,050
30	1/3	1/3,16	—0,023	—0,016
35	1/2,04	1/2,03	0	0,037
39	1/1,524	1/1,439	0,025	0,094
40	1/1,42	1/1,439	—0,006	0,023
41	1/1,322	1/1,358	—0,012	0,009
–	–	1/1,364	—0,014	0,004
42	1/1,233	1/1,247	—0,005	0,025
43	1/1,148	1/1,175	—0,010	0,014
44	1/1,072	1/1,15	—0,017	—0,002
45	1	1/1,054	—0,023	—0,016
–	–	1/1,028	—0,012	0,009
–	–	1/1,011	—0,005	0,025
46	1,072	1,042	—0,012	0,009
47	1,148	1,110	—0,015	0,002
48	1,233	1,175	—0,021	—0,001
49	1,322	1,336	0,005	0,048
50	1,42	1,331	—0,028	—0,028
–	–	1,288	—0,042	—0,060
–	–	1,303	—0,037	—0,048
–	–	1,318	—0,032	—0,037
–	–	1,419	0	0,037
–	–	1,425	0,002	0,041
–	–	1,312	—0,034	—0,041
51	1,524	1,364	—0,048	—0,073
55	2,04	1,99	—0,008	0,018
60	3	3,42	0,058	0,170
65	4,59	3,72	—0,092	—0,175
70	7,53	4,84	—0,182	—0,381

Le Tableau III fournit les mêmes grandeurs que les Tableaux I et II. La valeur choisie pour $\log \rho$ est $-0{,}016$, ce qui correspond à la valeur $1/1{,}038$ pour ρ.

Manuscrit reçu le 5 mai 1941.